

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ

Навчальний посібник
для студентів хіміко-технологічних та нехімічних спеціальностей
денної та заочної форми навчання

Під загальною редакцією проф. В.І. Булавіна

Рекомендовано вченою радою НТУ «ХПІ»

Харків
НТУ «ХПІ»
2019

УДК 54 (075.8)

ББК 24.1

З 14

Рецензенти:

Є.Я. Левітін, д-р фарм. наук, проф., зав. каф. неорганічної хімії, НФаУ;

І.М. В'юник, д-р хім. наук, проф., зав. каф. неорганічної хімії,

ХНУ ім. В.Н. Каразіна

Рекомендовано Вченою радою НТУ «ХПІ» як навчальний посібник
для студентів хіміко-технологічних та нехімічних спеціальностей денної та
заочної форми навчання, протокол № 8 від 04.11.2016 р.

Авторський колектив:

В.І. Булавін, Т.В. Школьнікова, М.В. Ведь, Т.П. Ярошок,

А.В. Крамаренко, М.М. Волобуєв, І.І. Степанова, І.М. Рищенко,

О.І. Русинов, Т.В. Мельник, І.В. Асєєва

З 14 Загальна хімія : навчальний посібник / В. І. Булавін, Т. В. Школьнікова,
М. В. Ведь та ін. ; під заг. ред. В. І. Булавіна. – 2-ге вид., переробл. та до-
повн. – Харків : НТУ «ХПІ», 2019. – 376 с.

ISBN 978-617-7738-14-4

У навчальному посібнику на основі системного підходу викладено основні розділи сучасної загальної хімії: номенклатура та властивості неорганічних речовин, основні поняття та закони хімії, енергетика та кінетика хімічних процесів, будова атомів та хімічний зв'язок, розчини, окисно-відновні реакції, комплексні сполуки, основи електрохімії та корозія металів. Після кожної глави наведено запитання та завдання для самостійної роботи студентів, які дозволяють об'єктивно визначити рівень підготовки студентів з хімії.

Призначено для студентів хіміко-технологічних та нехімічних спеціальностей денної та заочної форми навчання.

Іл. 83. Табл. 51. Бібліогр. 7 назв.

УДК 54 (075.8)

ББК 24.1

ISBN 978-617-7738-14-4

© Колектив авторів, 2019

© НТУ «ХПІ», 2019

ЗМІСТ

Вступ.....	5
1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ЗАКОНИ ХІМІЇ.....	8
1.1. Теоретичні положення.....	8
1.2. Основні закони хімії.....	16
1.3. Запитання для самоконтролю.....	19
1.4. Індивідуальні завдання за темою: «Основні поняття та закони хімії»	20
1.5. Розв'язання типових задач.....	30
2. ОСНОВНІ КЛАСИ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК.....	37
2.1. Теоретичні положення.....	37
2.2. Запитання для самоконтролю.....	48
2.3. Індивідуальні завдання за темою: «Основні класи неорганічних сполук».....	48
2.4. Розв'язання типових задач.....	58
3. БУДОВА ЕЛЕКТРОННИХ ОБОЛОНОК АТОМІВ.....	60
3.1. Теоретичні положення.....	60
3.2. Запитання для самоконтролю.....	68
3.3. Індивідуальні завдання за темою: «Будова електронних оболонок атомів».....	69
3.4. Розв'язання типових задач.....	74
4. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК ТА МІЖМОЛЕКУЛЯРНА ВЗАЄМОДІЯ... ..	84
4.1. Теоретичні положення.....	84
4.2. Запитання для самоконтролю.....	100
4.3. Індивідуальні завдання за темою: «Хімічний зв'язок та міжмолекулярна взаємодія».....	101
4.4. Розв'язання типових задач.....	106
5. ЕНЕРГЕТИКА ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ.....	122
5.1. Теоретичні положення.....	122
5.2. Запитання для самоконтролю.....	128
5.3. Індивідуальні завдання за темою: «Енергетика хімічних процесів».....	128
5.4. Розв'язання типових задач.....	133
6. ХІМІЧНА КІНЕТИКА.....	135
6.1. Теоретичні положення.....	135
6.2. Запитання для самоконтролю.....	143
6.3. Індивідуальні завдання за темою: «Хімічна кінетика».....	144
6.4. Розв'язання типових задач.....	163
7. ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ.....	169
7.1. Теоретичні положення.....	169

7.2. Запитання для самоконтролю.....	177
7.3. Індивідуальні завдання за темою: «Способи вираження складу розчинів. Розведені розчини неелектролітів».....	178
7.4. Розв'язання типових задач.....	181
8. РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ.....	188
8.1. Теоретичні положення.....	188
8.2. Запитання для самоконтролю.....	196
8.3. Індивідуальні завдання за темою: «Розчини електролітів».....	197
8.4. Розв'язання типових задач.....	208
9. КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ.....	215
9.1. Теоретичні положення.....	215
9.2. Запитання для самоконтролю.....	227
9.3. Індивідуальні завдання за темою: «Комплексні сполуки».....	227
9.4. Розв'язання типових задач.....	231
10. ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ.....	235
10.1. Теоретичні положення.....	235
10.2. Запитання для самоконтролю.....	248
10.3. Індивідуальні завдання за темою: «Окисно-відновні реакції»...	249
10.4. Розв'язання типових задач.....	261
11. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ СИСТЕМИ І ПРОЦЕСИ.....	264
11.1. Теоретичні положення.....	264
11.2. Запитання для самоконтролю.....	278
11.3. Індивідуальні завдання за темою: «Електрохімічні системи і процеси».....	279
11.4. Розв'язання типових задач.....	283
12. КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ.....	289
12.1. Теоретичні положення.....	289
12.2. Запитання для самоконтролю.....	313
12.3. Індивідуальні завдання за темою: «Корозія металів».....	314
12.4. Розв'язання типових задач.....	317
ДОДАТКИ.....	320
Додаток А.....	350
Додаток Б.....	361
Додаток В.....	364
Додаток Г.....	367
Додаток Д.....	368
Додаток Е.....	370
Додаток Ж.....	371
Список літератури.....	373

ВСТУП

Цей посібник складено на підставі багаторічного досвіду викладання курсу загальної та неорганічної хімії у нашому університеті з урахуванням особливостей навчання за денною, заочною та дистанційною формою навчання студентів хіміко-технологічних та нехімічних спеціальностей.

Основною метою цього посібника є методичне забезпечення курсу загальної хімії для його ефективного засвоєння. Цей курс, як відомо, є базовим для подальшого вивчення неорганічної, органічної, аналітичної, фізичної, колоїдної хімії, а також таких дисциплін, як екологія, біотехнологія, матеріалознавство, теплоенергетика, геліотехніка та інших професійно-орієнтованих і спеціальних дисциплін.

Виходячи з цього, у посібнику з основ загальної хімії з використанням системного підходу висвітлені основні теоретичні модулі сучасної загальної хімії: будова та реакційна здатність речовин (розділи 1–6), властивості розчинів (розділи 7–9) та окисно-відновні процеси (розділи 10–12).

Навчальний матеріал кожного з 12 розділів подано у такій послідовності: спочатку у доступній і досить стислій формі наведено теоретичні відомості та основні розрахункові формули, що необхідні для розв'язання типових задач та завдань. Після цього студент має змогу відповісти на запитання та завдання для самоконтролю, використовуючи відповідний теоретичний матеріал.

Далі наведені індивідуальні завдання та тести за темою розділу. Ці завдання дібрано таким чином, що їх складність поступово зростає. Крім того, для кращого засвоєння навчального матеріалу наведені приклади розв'язання задач і завдань, що дає змогу студентові краще виконати індивідуальне завдання.

Перша глава посібника містить основні поняття та закони хімії. У ній подано, крім тих, що вивчалися у середньої школі, такі поняття, як еквівалент, фактор еквівалентності, а також закон еквівалентів. Це дає змогу студентам не тільки закріпити матеріал, що вивчався у середній школі, але й почати опановувати курс загальної хімії з урахуванням вимог вищої школи.

У другій главі детально розглянуто властивості, способи одержання найважливіших класів неорганічних сполук та взаємозв'язок між ними.

На підставі вивчення будови електронних оболонок атомів (розділ 3) та хімічного зв'язку (розділ 4) студент має можливість прогнозувати полярильність, розчинність у воді, температуру плавлення і кипіння, магнітні та інші властивості хімічних речовин.

Засвоєння основ енергетики хімічних процесів (розділ 5) та хімічної кінетики (розділ 6) дає змогу студентові оцінити можливість перебігання конкретної хімічної реакції, її тепловий ефект та швидкість, а також підібрати оптимальні умови для її здійснення (тиск, температура, концентрація реагуючих речовин).

Особливу увагу у посібнику надано вивченню властивостей розчинів неелектролітів (розділ 7) і електролітів (розділ 8), оскільки більшість біохімічних та хіміко-технологічних процесів перебігають саме у розчинах.

Окреме місце у курсі загальної хімії посідають комплексні сполуки (розділ 9), вивчення властивостей яких дає можливість не тільки засвоїти навчальний матеріал, а й розуміти перебіг складних хімічних і біохімічних процесів у живій і неживій природі.

Важливим для засвоєння курсу загальної хімії є вивчення окисно-відновних процесів, значення яких складно переоцінити. Ці процеси відбуваються на біохімічному рівні (фотосинтез, дихання, метаболізм), при енергоспоживанні за рахунок спалювання органічного палива, при одержанні металів і матеріалів на їх основі, а також при проведенні майже усіх хіміко-технологічних процесів.

Особливістю цього посібника є і те, що у ньому докладно розглянуті основи теорії корозії металів і металевих сплавів та методи захисту від корозії – явища, що наносять значний збиток кожному підприємству.

Таким чином, засвоєння курсу загальної хімії буде певною мірою сприяти формуванню спеціаліста, який буде працювати у різних галузях господарства нашої країни.

Посібник може бути використаний і в середніх навчальних закладах при узагальненні курсу хімії.

У безпосередній роботі над посібником брали участь викладачі кафебри загальної та неорганічної хімії:

розділ 1 – В.І. Булавін, І.В. Асєєва;

розділ 2 – А.М. Бутенко, О.І. Русінов;

розділ 3 – Т.А. Христофорова;

розділ 4 – М.М. Волобуєв;

розділ 5 – Т.В. Школьнікова;

розділ 6 – Т.В. Мельник, Т.В. Школьнікова;

розділ 7 – А.В. Крамаренко;

розділ 8 – А.В. Крамаренко, І.М. Рищенко;

розділ 9 – М.М. Волобуєв;

розділ 10 – І.І. Степанова;

розділ 11 – М.В. Ведь;

розділ 12 – Т.П. Ярошок.

Загальне науково-методичне редагування видання здійснив В.І. Булавін.

Автори виражають щирю вдячність видавничо-поліграфічному центру НТУ «ХПІ» і рецензентам за підготовку рукопису до видання і публікацію посібника.

1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ЗАКОНИ ХІМІЇ

Основні положення атомно-молекулярної теорії. Агрегатні стани речовин. Основні закони хімії. Стехіометричні розрахунки. Закони газового стану.

1.1. Теоретичні положення

Хімія як наука вивчає склад, будову, властивості та перетворення речовин без зміни складу ядер атомів, що їх утворюють.

Відповідно до атомно-молекулярної теорії речовини складаються з структурних частинок (молекул, атомів, іонів), що знаходяться в безперервному, хаотичному русі. Між цими частинками діють сили взаємного тяжіння та відштовхування, що в цілому призводить до появи відстані між частинками речовини.

Молекула – найменша частинка речовини, що зберігає її хімічні властивості. Молекули складаються з атомів, які з'єднанні між собою хімічними зв'язками.

Атом – електронейтральна хімічно неподільна частинка речовини, що має у своєму складі позитивно заряджене ядро та негативно заряджені електрони. *Протони* (позитивно заряджені частинки) і *нейтрони* (не заряджені частинки) складають ядро атома, яке є незмінним за своїм складом при хімічних реакціях.

Кількісними характеристиками атома є заряд ядра та атомна маса. Вони вказані в періодичній системі елементів, де також наведені назви та символи хімічних елементів.

Заряд ядра атома визначається кількістю протонів, яка дорівнює порядковому номеру елемента, а *атомна маса* – сумою мас протонів та нейтронів.

Атоми, що мають однаковий заряд ядра (тобто однакову кількість протонів), належать до певного хімічного елемента.

Однак атоми, маючи однакову кількість протонів, можуть мати різну кількість нейтронів. Такі атоми одного і того ж самого елемента називають *ізотопами*. Тому в періодичній системі елементів наведені середні атомні маси елементів з урахуванням їх поширення у природі.

З атомів хімічних елементів утворюються прості та складні речовини.

Простими називають речовини, які утворені атомами тільки одного хімічного елемента, тобто проста речовина є формою існування хімічного елемента. При цьому один елемент (наприклад, Карбон), може утворювати декілька простих речовин (графіт, алмаз, карбін, букібол). Таке явище, при якому один елемент утворює декілька простих речовин, називають *алотропією*. Внаслідок алотропії простих речовин відомо більш, як 500, а хімічних елементів – 110.

Складні речовини містять різні елементи. Складних речовин значно більше, ніж простих (понад 12 млн).

Складні речовини можуть мати молекулярну або немоллекулярну структуру (іонну чи металічну). Прості речовини мають атомну, молекулярну і металічну будову. Для вираження хімічного складу речовин (простих і складних) використовують хімічні формули, які складаються зі знаків хімічних елементів та індексів (цифр, що показують число атомів елемента у формулі). Наприклад, формула калій карбонату (K_2CO_3) означає:

1) до складу калій карбонату входять елементи – Калій (K), Карбон (C) і Оксиген (O);

2) до складу однієї структурної одиниці калій карбонату входять два атоми Калію, один атом Карбону і три атоми Оксигену.

Існують такі види хімічних формул:

- *молекулярні*, які відображають якісний та кількісний склад речовин молекулярної будови. За допомогою цих формул визначають ступінь окиснення елементів;

- *емпіричні* (найпростіші), які одержують з даних елементного аналізу речовин молекулярної та іонної будови. Ці формули разом з молекулярними використовують у розрахунках за хімічними формулами та рівняннями;

- *структурні*, що характеризують взаємне розміщення атомів у молекулі;

- *електронні*, що схематично відображають механізм утворення хімічних зв'язків у молекулах.

Атоми та молекули мають дуже малі розміри і маси. Тому в хімії використовують не абсолютні, а *відносні атомні та молекулярні маси* (A_r і M_r). Їх виражають у відносних атомних одиницях маси (в.а.о.м.). *Відносна атомна одиниця маси* дорівнює $1/12$ маси ізотопу Карбону ^{12}C і становить $1,6 \cdot 10^{-24}$ г. Як усі відносні одиниці, A_r і M_r – безрозмірні. Їх значення беруть з таблиці періодичної системи елементів (наприклад, відносна атомна маса Оксигену $A_r(\text{O}) = 16$, Хлору – $A_r(\text{Cl}) = 35,5$).

Відносну молекулярну масу розраховують за хімічною формулою речовини, використовуючи значення відносних атомних мас елементів, що входять до складу молекули. Наприклад, відносну молекулярну масу $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ розраховують так:

$$M_r(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 3A_r(\text{Ca}) + 2A_r(\text{P}) + 8A_r(\text{O}) = 3 \cdot 40 + 2 \cdot 31 + 8 \cdot 16 = 310.$$

Для кількісної характеристики речовини використовують також таку одиницю, як *моль* – кількість речовини, що містить стільки структурних частинок (молекул, атомів, іонів або інших), скільки атомів міститься в ізотопі Карбону ^{12}C масою 0,012 кг (12 г). Розрахунок показує, що в 12 г цього ізотопу міститься $6,02 \cdot 10^{23}$ атомів. Це число називають сталою Авогадро (N_A): $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$. Кількість речовини позначають буквою ν або n .

Крім відносної молекулярної маси M_r , існує і *молярна маса* M , г/моль, яку можна визначити як відношення маси речовини m до кількості тієї ж речовини:

$$M(x) = m(x) / \nu(x). \quad (1.1)$$

Звідси

$$\nu(x) = M(x) / m(x). \quad (1.2)$$

Для газоподібних речовин використовують *молярний об'єм* V_m , який визначається відношенням об'єму речовини до її кількості:

$$V_m = V(x) / \nu(x). \quad (1.3)$$

Найчастіше в хімії застосовують молярний об'єм газу, виміряний за нормальних умов (н. у.): тиск $P_0 = 101,325$ кПа, температура $T = 273,15$ К.

Молярний об'єм за н. у. є постійною величиною для усіх газів. Він дорівнює $V_m = 22,4$ л/моль.

З формули (1.3) виходить, що кількість речовини ν можна визначити і так:

$$\nu(x) = V(x) / V_m. \quad (1.4)$$

Крім того, кількість речовини з урахуванням структурних одиниць речовини (N) становить:

$$\nu(x) = N(x) / N_A. \quad (1.5)$$

Тобто, об'єднавши формули (1.3), (1.4) і (1.5), можна записати:

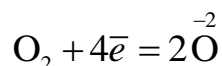
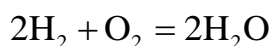
$$\nu(x) = \frac{m(x)}{M(x)} = \frac{V(x)}{V_m} = \frac{N(x)}{N_A}. \quad (1.6)$$

Формула (1.6) потрібна при розв'язанні розрахункових задач щодо маси, об'єму, кількості речовини і кількості структурних одиниць речовини.

При хімічних розрахунках також мають місце такі поняття, як еквівалент, молярна маса еквівалента, молярний об'єм еквівалента та ін.

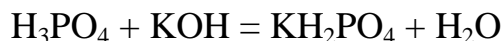
Під *еквівалентом* розуміють таку формальну одиницю (частину атома, молекули, іона), яка рівнозначна за хімічною дією одного іону Гідрогену в даній кислотно-основній реакції або яка припадає на один електрон у даній окисно-відновній реакції.

Масу одного моля еквівалента речовини називають *молярною масою еквівалента* (еквівалентною масою) $M(f_{\text{екв}}(x))$. Для визначення молярної маси еквівалента речовини користуються поняттям «*фактор еквівалентності*» $f_{\text{екв}}(x)$. Прості речовини вступають лише в окисно-відновні реакції. Тому їх фактор еквівалентності – це величина, обернена числу відданих або прийнятих електронів у певній реакції. Наприклад, у реакції утворення води одна молекула дигідрогену віддає 2 електрони, тому $f_{\text{екв}}(\text{H}_2) = \frac{1}{2}$. Одна ж молекула диоксигену приєднує 4 електрони, то ж $f_{\text{екв}}(\text{O}_2) = \frac{1}{4}$:



Складні речовини можуть вступати як в окисно-відновні, так і в кислотно-основні реакції. Від цього і буде залежати їх фактор еквівалентності.

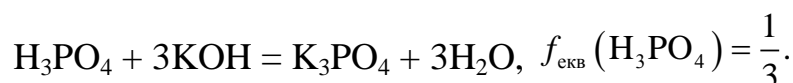
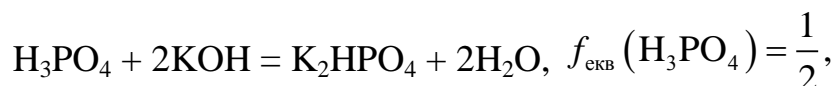
У кислотно-основних реакціях фактор еквівалентності кислот дорівнює величині, оберненій числу іонів H^+ у молекулі кислоти, що беруть участь у даній реакції. Наприклад, H_3PO_4 – трьохосновна кислота, і тому, залежно від характеру реакції, її фактор еквівалентності буде різним. У реакції



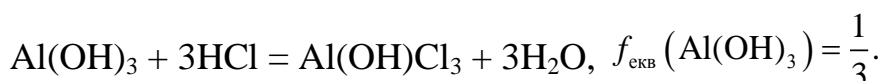
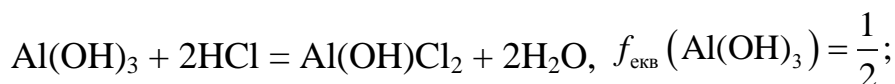
бере участь тільки один іон Гідрогену, тому

$$f_{\text{екв}}(H_3PO_4) = \frac{1}{1} = 1.$$

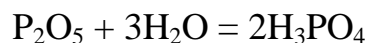
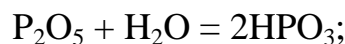
При аналогічному розмірковуванні можна дійти висновку щодо $f_{\text{екв}}(H_3PO_4)$ у таких реакціях:



Фактор еквівалентності основ дорівнює величині, оберненій числу іонів OH^- у молекулі основи, що у певній реакції заміщуються на кислотні залишки. Так, при взаємодії $Al(OH)_3$ з хлоридною кислотою $f_{\text{екв}}(Al(OH)_3)$ буде залежати від характеру реакції:

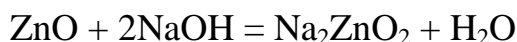
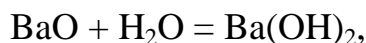


Фактор еквівалентності оксидів – це величина, обернена числу іонів H^+ чи OH^- , що беруть участь або утворюються внаслідок певної реакції. Так, наприклад, $f_{\text{екв}}(P_2O_5)$ в реакціях

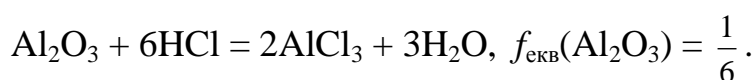
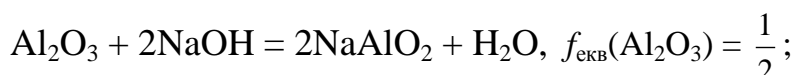


дорівнюють відповідно $\frac{1}{2}$ і $\frac{1}{6}$ тому, що у першому випадку внаслідок участі однієї молекули P_2O_5 утворюються два іони Гідрогену, а у другому – шість.

У реакціях:



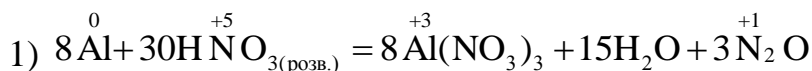
$f_{\text{екв}}(\text{BaO})$ і $f_{\text{екв}}(\text{ZnO})$ будуть дорівнювати $\frac{1}{2}$ у зв'язку з тим, що у першому випадку внаслідок взаємодії BaO утворюються два іони OH^- , а у другому ZnO взаємодіє також з двома іонами OH^- (хоча і при спіканні). У той же час для реакцій за участі Al_2O_3 :



Для солей фактор еквівалентності дорівнює оберненій величині добутку числа атомів металу солі на ступінь окиснення цього металу:

$$f_{\text{екв}}(\text{K}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{3 \cdot 1} = \frac{1}{3}.$$

При окисно-відновних реакціях фактор еквівалентності як простих, так і складних (кислот, основ, оксидів та солей) речовин буде, як уже зазначалось раніше, величиною, оберненою числу відданих чи прийнятих електронів. Розглянемо це на прикладі таких реакцій:



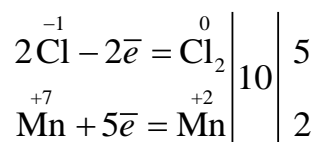
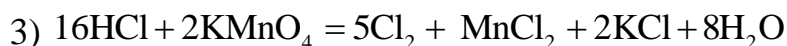
$$\begin{array}{r|l} \overset{0}{\text{Al}} - 3\bar{e} = \overset{+3}{\text{Al}} & 24 \quad 8 \\ \overset{+5}{2\text{N}} + 8\bar{e} = \overset{+1}{2\text{N}} & 3 \end{array}$$

У цьому випадку $f_{\text{екв}}(\text{HNO}_3) = \frac{1}{4}$, тому що одна молекула HNO_3 (а точніше, один атом Нітрогену) приєднує 4 електрони.

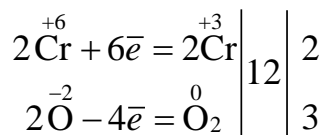
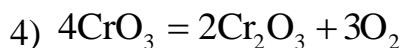


$$\begin{array}{r|l} \overset{+3}{\text{Fe}} - 3\bar{e} = \overset{+6}{\text{Fe}} & 6 \quad 2 \\ \overset{0}{\text{Br}_2} + 2\bar{e} = \overset{-1}{2\text{Br}} & 3 \end{array}$$

Фактор еквівалентності основи $\text{Fe}(\text{OH})_3$ дорівнює $\frac{1}{3}$, тобто $f_{\text{екв}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = \frac{1}{3}$, оскільки одна структурна ланка, яка уособлює речовину $\text{Fe}(\text{OH})_3$, віддає 3 електрони.



Фактор еквівалентності солі, тобто $f_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5}$, через те що одна структурна ланка, яка уособлює речовину KMnO_4 , приймає 5 електронів.



Фактор еквівалентності оксиду, тобто $f_{\text{екв}}(\text{CrO}_3) = \frac{1}{3}$, тому що одна молекула CrO_3 приймає 3 електрони.

Молярна маса еквівалента дорівнює добутку фактора еквівалентності на молярну масу цієї речовини (г/моль):

$$M(f_{\text{екв}}(x)x) = f_{\text{екв}}(x) \cdot M(x). \quad (1.7)$$

Так, у випадку реакції $\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{KOH} = \text{K}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$:

$$M(f_{\text{екв}}(\text{H}_3\text{PO}_4)) = \frac{1}{3} \cdot 98 = 32,67 \text{ г/моль}.$$

Молярний об'єм еквівалента газу дорівнює добутку фактора еквівалентності газу на молярний об'єм газу V_m :

$$V_m(f_{\text{екв}}(x)x) = f_{\text{екв}}(x) \cdot V_m(x). \quad (1.8)$$

Якщо знати молярну масу еквівалента речовини, можна розрахувати і кількість речовини еквівалента $\nu(f_{\text{екв}}(x)x)$:

$$v(f_{\text{екв}}(x)x) = \frac{m(x)}{M(f_{\text{екв}}(x)x)}. \quad (1.9)$$

Таким чином, для більшості простих та складних речовин молярна маса *еквівалента*, на відміну від молярної маси, є змінною величиною, яку розраховують за рівняннями відповідних хімічних реакцій.

Значне місце в хімії посідає таке поняття, як *ступінь окиснення*. Він визначається як умовний заряд атома, який він мав би за умови віддачі або приєднання певної кількості електронів (тобто атом при цьому перетворився б на іон). Ступінь окиснення позначається числом, перед яким ставлять знак «+» або «-» для умовних іонів та числом, після якого ставлять знак «+» або «-» для реальних іонів. Значення ступеня окиснення розміщують над символом атома елемента.

Для визначення ступеня окиснення атомів простих і складних речовин користуються такими правилами:

1. Ступінь окиснення атомів у простих речовинах (незалежно від їх складу) дорівнює нулю. Наприклад: $\overset{0}{\text{Al}}; \overset{0}{\text{I}}_2; \overset{0}{\text{O}}_3; \overset{0}{\text{P}}_4; \overset{0}{\text{S}}_8$.

2. Ступінь окиснення одноатомних іонів дорівнює заряду цього ж іона: Cl^- (ступінь окиснення Хлору -1); S^{2-} (ступінь окиснення Сульфуру -2); Na^+ (ступінь окиснення Натрію +1) і т. д.

3. Алгебраїчна сума ступенів окиснення атомів всіх елементів у складних речовинах дорівнює нулю, у складних іонах – заряду іона:

$$\sum_i n_i Q_i = q, \quad (1.10)$$

де n_i – число атомів елемента в молекулі або іоні; Q_i – ступінь окиснення атома елемента; q – сумарний заряд молекули або іона.

Крім того, слід пам'ятати постійні ступені окиснення атомів деяких хімічних елементів у сполуках:

+1 – Li, Na, K, Rb, Cs, H (крім гідридів);

+2 – Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd;

+3 – Al, Sc, La;

-1 – F;

-2 – O (окрім пероксидів водню та інших сполук перекисного типу).

Для атомів інших елементів ступінь окиснення є змінною величиною.

Виходячи з цього, за формулою (1.10) визначають ступені окиснення атомів елементів у складних сполуках або іонах. Наприклад, треба знайти ступінь окиснення атома Хрому у $K_2Cr_2O_7$. Ступінь окиснення атомів Калію й Оксигену постійний і дорівнює (+1) і (-2) відповідно, для Хрому – змінний. Складаємо рівняння, яке є сумою добутків числа атомів елемента, що входять до складу структурної одиниці, на їх ступінь окиснення:

$$2(+1) + 2x + 7(-2) = 0,$$

де x – ступінь окиснення атома Хрому.

$$\text{Тоді } 2x = 12; x = +6.$$

Для визначення ступеня окиснення атома Нітрогену в іоні $[NO_2]^-$ складаємо подібне рівняння:

$$1x + 2(-2) = -1,$$

де x – ступінь окиснення атома Нітрогену, -1 – заряд іона.

$$\text{Отже, } x = +3.$$

Знаючи ступені окиснення атомів або заряди іонів, можна розв'язати і зворотню задачу: скласти формулу складної речовини, виходячи з її складу. Крім того, ступінь окиснення використовують для складання графічних формул речовин.

1.2. Основні закони хімії

Закон сталості складу: кожна речовина молекулярної будови має сталий склад, що не залежить від способу її одержання. Наприклад, до складу карбон (IV) оксиду CO_2 входять Карбон і Оксиген, масові частки яких відповідно становлять 27,27 % і 72,73 %. Такий же якісний та кількісний склад буде мати і карбон (IV) оксид, що був отриманий, наприклад, при згорянні органічних речовин, термічному розкладанні вапняку тощо.

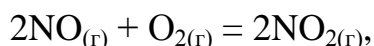
Речовини, для яких виконується закон сталості складу, називають *дальтонідами*. Існують речовини, що мають однаковий склад (тобто й однакову молярну масу), але мають різну будову. Такі речовини називають *ізомерами*. Наприклад, C_2H_5OH – етиловий спирт і CH_3OCH_3 – диметилловий естер.

Речовини немоллекулярної будови можуть мати як сталий, так і змінний склад. В останньому випадку їх називають *бертолідами*, наприклад, титан оксид $\text{TiO}_{1,6-2,0}$. Ця формула показує, що у середньому на 1 атом Титану може припадати 1,6; 1,7; 1,8; 1,9 або 2,0 атоми Оксигену.

Закон збереження маси речовин: під час хімічних реакцій маса речовин (речовини), що вступають (вступає) у хімічну реакцію, дорівнює масі речовин (речовини), що утворюються (утворюється) внаслідок реакції.

Згідно з сучасною точкою зору цей закон є приблизним, оскільки усі хімічні реакції завжди супроводжуються виділенням або поглинанням енергії, що призводить до зміни маси реагуючих речовин. Однак ці зміни надто малі (приблизно 10^{-9} г) і зафіксувати їх сучасними методами практично неможливо. Тому можна сміливо вважати, що закон збереження маси виконується під час хімічних реакцій.

Закон об'ємних співвідношень: об'єми газів, що вступають у реакцію та утворюються внаслідок неї, співвідносяться між собою, як невеликі прості числа, наприклад:



тобто 2 : 1 : 2.

Коефіцієнти 2; 1; 2 називають стехіометричними.

Закон Авогадро: у рівних об'ємах різних газів за однакових умов міститься однакова кількість молекул.

На основі цього закону був визначений молярний об'єм газу за нормальних умов (V_m), молекулярні маси газів, стала Авогадро (N_A), універсальна газова стала (R). При розрахунках за хімічними рівняннями використовують не тільки закон, а й *висновки із закону Авогадро*:

1) молярний об'єм будь-якого газу за нормальних умов дорівнює 22,4 л;

2) співвідношення густини двох газів за однакових умов дорівнює співвідношенню їх відносних молекулярних або молярних мас. Це співвідношення називають густиною D першого газу відносно другого:

$$D(A)_B = \frac{M(A)}{M(B)}. \quad (1.11)$$

Звідси густина газів за дигідрогеном:

$$D(A)_{\text{H}_2} = \frac{M(A)}{2},$$

а густина газів за повітрям:

$$D(A)_{\text{пов}} = \frac{M(A)}{29}.$$

Густина диоксигену за дигідроґеном і повітрям:

$$D(\text{O}_2)_{\text{H}_2} = \frac{32}{2} = 16, \quad D(\text{O}_2)_{\text{пов}} = \frac{32}{29} = 1,103.$$

Об'єднаний газовий закон: для даної маси газу відношення добутку тиску на об'єм за абсолютної температури є сталою величиною у будь-якому стані:

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0V_0}{T_0}, \quad (1.12)$$

де P_0, T_0, V_0 – тиск, температура та об'єм за нормальних умов:

$$\frac{PV}{T} = \text{const.} \quad (1.13)$$

Відношення $\frac{P_0V_0}{T_0}$ з рівняння газового стану для 1 моль будь-якого (ідеального) газу є постійним. Цю величину називають *універсальною газовою сталою* (R):

$$R = \frac{P_0V_0}{T_0} = 8,314 \text{ Дж / (К} \cdot \text{моль)}. \quad (1.14)$$

Рівняння (1.14) для 1 моль газу перетворюється на рівняння

$$PV = RT, \quad (1.15)$$

а для ν молів газу

$$PV = \nu RT. \quad (1.16)$$

Якщо врахувати, що $\nu = \frac{m}{M}$, то рівняння (1.16) має вигляд (рівняння Менделєєва – Клапейрона):

$$PV = \frac{m}{M} RT. \quad (1.17)$$

Парціальним тиском газу в суміші називають такий тиск, який мала б ця ж сама кількість газу, якщо б він займав при цій самій температурі увесь об'єм, який має суміш газів.

Відповідно до закону парціальних тисків загальний тиск суміші газів, які хімічно не взаємодіють один з одним, дорівнює сумі парціальних тисків газів, які складають суміш:

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n, \quad (1.18)$$

де P – загальний тиск; P_1, P_2, P_3, P_n – парціальні тиски газів.

Закон еквівалентів: маси реагуючих речовин відносяться між собою, а також до мас продуктів реакції, як їх молярні маси еквівалентів. У випадку, наприклад, реакції виду $A + B = M + N$ закон еквівалентів можна застосувати так:

$$\frac{m(A)}{m(B)} = \frac{M(f_{\text{екв}}(A)A)}{M(f_{\text{екв}}(B)B)}, \quad \text{або} \quad \frac{m(A)}{m(N)} = \frac{M(f_{\text{екв}}(A)A)}{M(f_{\text{екв}}(N)N)} \quad (1.19)$$

Якщо речовина, наприклад B , газоподібна, то математичним виразом закону еквівалентів буде:

$$\frac{m(A)}{V(B)} = \frac{M(f_{\text{екв}}(A)A)}{V_m(f_{\text{екв}}(B)B)}.$$

У випадку, коли обидві речовини A і B газоподібні:

$$\frac{V(A)}{V(B)} = \frac{f_{\text{екв}}(A)}{f_{\text{екв}}(B)}.$$

Цей закон використовують при хімічних розрахунках різного типу.

1.3. Запитання для самоконтролю

1. У чому суть атомно-молекулярної теорії?
2. Які значення основних понять хімії: атом, молекула, моль, хімічні елементи, прості і складні речовини, алотропія?
3. Які методи визначення атомних і молекулярних мас?
4. Як формулюють закон збереження маси і енергії?
5. Як формулюють закон сталості складу? Дальтоніди і бертоліди.
6. Як формулюють закон кратних відношень?
7. Як формулюють газові закони: об'ємних відношень; Гей-Люссака? Рівняння Менделєєва – Клапейрона?

8. Основні газові закони. Як привести об'єм газу до нормальних умов?

9. Рівняння Менделєєва – Клапейрона. Яке числове значення універсальної газової сталої (R) в різних системах?

10. Як формулюють закон Авогадро, мольний об'єм газу, число Авогадро? Розрахунок абсолютних мас атомів і молекул.

11. У чому полягають відмінності хімічних формул: емпіричних, структурних, молекулярних?

12. Як формулюється закон Авогадро і наслідки, що з нього випливають? Відносна густина газів. Застосування цієї величини для визначення молекулярних мас.

13. Валентність і ступінь окиснення, чим відрізняються ці поняття?

14. Які дані необхідно мати для визначення молярної маси речовини, що перебуває у газоподібному стані?

15. Яка якісна та кількісна інформація, що вміщується в хімічній формулі та хімічному рівнянні?

1.4. Індивідуальні завдання за темою: «Основні поняття та закони хімії»

Варіант 1

1. Знайти кількість речовини 12 дм^3 нітроген(IV) оксиду (н. у.).
2. При якій температурі маса 1 дм^3 карбон(IV) оксиду буде дорівнювати 1 г ?
3. Яка найпростіша формула речовини, якщо масові частки Берилію й Оксигену складають відповідно 36 та 64 %?
4. Визначити ступінь окиснення атомів елементів у таких сполуках:
а) FeCl_2 ; б) CO_2 ; в) Ag_2S ; г) PCl_5 ; д) As_2S_5 .
5. Якою буде кількість речовини еквівалента фосфіну PH_3 в реакції $\text{PH}_3 + \text{HI} = \text{PH}_4\text{I}$, що має об'єм $8,96 \text{ дм}^3$ (н. у.)?

Варіант 2

1. Скільки атомів містять 10 г : а) алюмінію; б) криптону; в) етилену C_2H_4 ?

2. Чому дорівнює маса повітря, яке знаходиться у посудині об'ємом 25 дм^3 при температурі 0°C і тиску $0,5 \text{ МПа}$?

3. Яка найпростіша формула речовини, якщо масові частки Сульфуру й Оксигену становлять відповідно 40 та 60 %?

4. Розрахувати молярну масу речовини і визначити ступінь окиснення атома Хрому в таких речовинах: а) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; б) $\text{K}_3\text{Cr}(\text{OH})_6$; в) $\text{CrSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$.

5. Знайти кількість речовини еквівалента HNO_3 , яка взята: а) масою $37,8 \text{ г}$; б) кількістю речовини $2,5 \text{ моль}$ у реакції $4\text{HNO}_3 = 4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.

Варіант 3

1. Скільки молекул міститься за нормальних умов в 1 м^3 газу?

2. Обчислити тиск Дигідрогену, якщо 8 г його займають об'єм 160 дм^3 при температурі 127°C .

3. Розрахувати масову частку Мангану у манган (VII) оксиді.

4. Серед наведених величин знайти такі, у яких ступінь окиснення Нітрогену буде однаковим: а) N_2O ; б) NH_3 ; в) Mg_3N_2 ; г) NO_2 ; д) NaNO_2 .

5. Знайти кількість речовини еквівалента NO_2 , який має: а) масу 34 г ; б) об'єм $11,2 \text{ л}$ (н. у.); в) кількість речовини $1,5 \text{ моль}$ і розкладається за рівнянням $2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$.

Варіант 4

1. Яку кількість речовини містить 20 г : а) динітрогену; б) диоксигену; в) ксенону?

2. Обчислити масу 1 дм^3 газової суміші, що містить при нормальних умовах 4 об'єми гелію та 3 об'єми карбон (IV) оксиду.

3. Яка масова частка Хлору в хлор (V) оксиді?

4. Знайти молекулярні маси сполук, визначити ступінь окиснення атома Хлору в них: а) $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; б) $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$; в) KClO_3 .

5. Розрахувати кількість речовини еквівалента B_2H_6 , яка має: а) масу 20 г ; б) об'єм $6,72 \text{ дм}^3$ (н. у.); в) кількість речовини $0,6 \text{ моль}$ і взаємодіє згідно з рівнянням $\text{B}_2\text{H}_6 + 3\text{O}_2 = \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Варіант 5

1. Розрахувати масу сульфатної кислоти, кількість речовини якої становить 1,5 моль.
2. У балоні об'ємом 5 дм^3 знаходиться 10^{24} молекул при 27°C . Знайти тиск.
3. Яка найпростіша формула речовини, якщо масові частки Молібдену і Сульфуру становлять по 50 %?
4. Знайти ступінь окиснення атому Оксигену у сполуках: а) Na_2O ; б) K_2O_2 ; в) KO_3 ; г) Fe_3O_4 ; д) KO_2 .
5. Розрахувати кількість речовини еквівалента CO , узятій: а) об'ємом $4,48 \text{ дм}^3$ (н. у.); б) масою 5,6 г; в) кількістю речовини 0,3 моль.

Варіант 6

1. Знайти кількість речовини води масою 90 г.
2. При якій температурі тиск карбон (II) оксиду масою 2,1 кг та об'ємом 448 дм^3 буде дорівнювати 1 МПа?
3. Чотири об'єми деякого газу, що складається з Нітрогену та Гідрогену, внаслідок взаємодії з 5 об'ємами диоксигену утворили 6 об'ємів водяної пари і 4 об'єми нітроген (II) оксиду. Знайти формулу газу.
4. Визначити молекулярну масу сполук і ступінь окиснення атомів Сульфуру в таких сполуках: а) $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$, б) MgSO_4 , в) MoS_2 .
5. Розрахувати кількість речовини еквівалента сполуки SO_2 , узятій: а) об'ємом $7,84 \text{ дм}^3$ (н. у.); б) масою 15 г; в) кількістю речовини 1,1 моль з урахуванням її взаємодії: $\text{SO}_2 + \text{KOH} = \text{KHSO}_3$.

Варіант 7

1. Знайти молярну масу речовини, що має масу 24 г, а кількість цієї речовини становить 0,25 моль.
2. Скільки атомів Гідрогену міститься у 112 дм^3 ацетилену?
3. Визначити формулу сполуки Карбону з Нітрогеном, з масовою часткою Карбону 46 %, враховуючи, що густина пари цієї сполуки за динітрогеном становить 1,86.
4. Знайти молекулярні маси сполук і ступінь окиснення атома Титану у таких сполуках: а) TiN ; б) TiO_2 ; в) BaTiO_3 .

5. Розрахувати кількість речовини еквівалента сполуки HCl , узятої:
а) масою 73 г; б) об'ємом $8,92 \text{ дм}^3$ (н. у.); в) кількістю речовини 2,4 моль з урахуванням її взаємодії: $16\text{HCl} + 2\text{KMnO}_4 = 5\text{Cl}_2 + 2\text{MnCl}_2 + 2\text{KCl} + 8\text{H}_2\text{O}$.

Варіант 8

1. Який об'єм за нормальних умов займає амоніак, кількість речовини якого дорівнює 2,7 моль?

2. Як зміниться тиск у балоні об'ємом 20 дм^3 , який містить деякий газ при температурі 0°C і тиску 1000 кПа , якщо: а) підвищити на 50°C температуру; б) знизити на 50°C температуру?

3. Густина пари сульфуру за повітрям при деякій температурі дорівнює 2,21. Скільки атомів міститься в молекулі сульфуру за цих умов?

4. Знайти молекулярні маси сполук і ступінь окиснення атомів Ванадію у таких сполуках: а) $\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_7$; б) KVO_3 ; в) VSO_4 .

5. Розрахувати кількість речовини еквівалента сполуки NO , узятої:
а) масою 3,6 г; б) об'ємом $10,08 \text{ дм}^3$ (н. у.); в) кількістю речовини 2,6 моль з урахуванням його взаємодії при нагріванні: $2\text{NO} + 4\text{Cu} = \text{N}_2 + 2\text{Cu}_2\text{O}$.

Варіант 9

1. Скільки атомів та молекул містять за нормальних умов: а) 10 дм^3 дигідрогену; б) 15 дм^3 озону; в) 2 дм^3 гелію?

2. Маса 5 дм^3 газу за н. у. дорівнює 18 г. Визначити густину газу за повітрям та дигідрогеном.

3. Яка масова частка Мангану в оксиді Mn_3O_4 ?

4. Знайти молекулярні маси сполук і ступінь окиснення атомів Арсену в таких сполуках: а) K_3AsS_4 ; б) As_2O_3 ; в) H_3AsO_4 .

5. Розрахувати кількість речовини еквівалента речовини AsF_5 , узятої:
а) масою 27,2 г; б) об'ємом $12,32 \text{ дм}^3$ (н. у.); в) кількістю речовини 2,1 моль з урахуванням її взаємодії: $\text{AsF}_5 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{AsO}_4 + 5\text{HF}$.

Варіант 10

1. Який об'єм (н. у.) займають: а) $3,1 \cdot 10^{21}$ атомів Ксенону; б) $6,02 \cdot 10^{24}$ атомів Оксигену; в) $9,03 \cdot 10^{20}$ атомів Нітрогену, якщо вони входять до складу відповідних молекул?

2. Газ, густина якого за повітрям дорівнює 0,6 міститься у балоні об'ємом 20 дм^3 під тиском $103,8 \text{ кПа}$ при 20°C . Визначити масу газу.

3. При згоранні 8 г сполуки Нітрогену з Гідрогеном одержано $5,6 \text{ дм}^3$ динітрогену (н. у.). Знайти формулу цієї сполуки, якщо густина її пари за повітрям становить 1,11.

4. Знайти молекулярні маси сполук та ступінь окиснення атомів Селену в таких сполуках: а) Al_2Se ; б) H_2SeO_3 ; в) $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$.

5. Розрахувати кількість речовини еквівалента сполуки ClF , узятої: а) масою $5,8 \text{ г}$; б) об'ємом $13,44 \text{ дм}^3$ (н. у.); в) кількістю речовини $5,2 \text{ моль}$ з урахуванням її взаємодії: $\text{ClF} + \text{F}_2 = \text{ClF}_3$.

Варіант 11

1. Визначити масу: а) $3,01 \cdot 10^{22}$ молекул сульфатної кислоти H_2SO_4 ; б) $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул дифлюору; в) $6,02 \cdot 10^{23}$ атомів Алюмінію.

2. При якій температурі й атмосферному тиску 5 дм^3 метану матимуть масу $2,846 \text{ г}$?

3. Речовина складається з атомів Силіцію та Магнію, причому масова частка Силіцію становить $36,84 \%$. Яка формула цієї речовини?

4. Знайти молекулярні маси сполук та ступінь окиснення атомів Брому в таких сполуках: а) HBrO_3 ; б) KBrO ; в) BrF_3 .

5. Розрахувати кількість речовини еквівалента сполуки GeCl_4 , узятої: а) масою 42 г ; б) об'ємом $14,56 \text{ дм}^3$ (н. у.); в) кількістю речовини $3,2 \text{ моль}$ з урахуванням її взаємодії: $\text{GeCl}_4 + 2\text{H}_2 = \text{Ge} + 4\text{HCl}$.

Варіант 12

1. Скільки структурних одиниць міститься у дибромі масою $60,2 \text{ г}$?

2. При якій температурі тиск карбон (II) оксиду масою 210 г , що міститься у сталевому балоні об'ємом $89,6 \text{ дм}^3$, становитиме 215 кПа ?

3. Визначити масову частку Феруму у фосфаті $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$.

4. Знайти молекулярні маси сполук та ступінь окиснення Ніобію у таких сполуках: а) NbOBr_3 ; б) NbO ; в) NbO_2 .

5. Розрахувати кількість речовини еквівалента сполуки H_2Se , узятої: а) масою $4,8 \text{ г}$; б) об'ємом $16,8 \text{ дм}^3$ (н. у.); в) кількістю речовини $0,7 \text{ моль}$ з урахуванням її взаємодії: $\text{H}_2\text{Se} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{Se} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Варіант 13

1. Яка кількість речовини атомарного Сульфуру міститься у ферум дисульфіді масою 66 г?
2. Газова суміш складається з Нітроген (II) та Нітроген (IV). Обчислити об'ємний вміст газів у суміші, якщо парціальний тиск газів дорівнює відповідно 40 та 65 кПа.
3. Густина пари фосфору при деякій температурі за диоксигеном дорівнює 3,875. Скільки атомів Фосфору у молекулі за цих умов?
4. Знайти молекулярні маси сполук та ступінь окиснення Рутенію у таких сполуках: а) $\text{RuCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; б) RuO_4 ; в) RuO_2 .
5. Розрахувати кількість речовини еквівалента диціану $(\text{CN})_2$, узятого: а) масою 12,3 г; б) об'ємом 17,92 дм^3 (н. у.); в) кількістю речовини 0,5 моль з урахуванням її взаємодії: $\text{C}_2\text{N}_2 + 2\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + \text{N}_2$.

Варіант 14

1. За нормальних умов 5 дм^3 газу мають масу 6,25 г. Знайти його молярну масу.
2. Визначити об'ємне співвідношення диоксигену, дигідрогену і метану при однакових умовах, якщо вони мають однакову масу.
3. Яка найпростіша формула речовини, в якій масові частки Силіцію та Карбону дорівнюють відповідно 70 і 30 %?
4. Знайти молекулярні маси сполук та ступінь окиснення Платини у таких сполуках: а) $\text{PtCl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; б) PtS_2 ; в) $\text{Pt}(\text{OH})_2$.
5. Розрахувати кількість речовини еквівалента сполуки NO_2F , узятої: а) масою 41,6 г; б) об'ємом 19,04 дм^3 (н. у.); в) кількістю речовини 7,2 моль з урахуванням її взаємодії: $4\text{NO}_2\text{F} + 3\text{Si} = \text{SiF}_4 + 4\text{NO} + 2\text{SiO}_2$.

Варіант 15

1. Визначити молярну масу газу, якщо його густина за нормальних умов дорівнює 2,86 г/дм^3 .
2. Який об'єм за нормальних умов займають $1,3 \cdot 10^{20}$ молекул CO_2 ?
3. Яка масова частка Карбону в кальцій гідрокарбонаті $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$?
4. Знайти молекулярні маси сполук та ступінь окиснення Осмію у таких сполуках: а) OsO_4 ; б) $\text{OsCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; в) OsF_6 .

5. Розрахувати кількість речовини еквівалента сполуки SF_6 , узятої:
а) масою 68,4 г; б) об'ємом 20,16 дм^3 (н. у.); в) кількістю речовини 4 моль з урахуванням її взаємодії: $\text{SF}_6 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{HF}$.

Варіант 16

1. Чи однакове число атомів міститься в 1 г цинку та 1 г динітрогену? Відповідь обґрунтувати відповідними розрахунками.

2. При 0 °С у посудині об'ємом 14,1 дм^3 міститься 8 г дигідрогену та 6,3 г динітрогену. Визначити парціальний тиск динітрогену та загальний тиск суміші.

3. Елемент масою 16 г реагує з діоксигеном масою 6,4 г й утворює оксид складу EO . Визначити цей елемент.

4. Знайти молекулярні маси сполук та ступінь окиснення Бісмуту в таких сполуках: а) BiONO_3 ; б) Bi_2O_5 ; в) BiBr_2 .

5. Розрахувати кількість речовини еквівалента сполуки SbH_3 , узятої:
а) масою 19,8 г; б) об'ємом 22,4 дм^3 (н. у.); в) кількістю речовини 0,4 моль з урахуванням її взаємодії: $4\text{SbH}_3 + 3\text{O}_2 = 4\text{Sb} + 6\text{H}_2\text{O}$.

Варіант 17

1. Яка кількість речовини динітрогену знаходиться у газоподібному стані, якщо він містить число молекул, що дорівнює: а) $6,02 \cdot 10^{23}$; б) $1,2 \cdot 10^{23}$; в) $2,4 \cdot 10^{20}$?

2. Обчислити середню густину за повітрям газової суміші, що складається з метану та етилену, об'ємні частки яких дорівнюють відповідно 52 і 48 %.

3. Яка найпростіша формула речовини, якщо масова частка Оксигену в ній становить 33,33 %, а Молібдену – 66,67 %?

4. Знайти молекулярні маси сполук та ступінь окиснення Карбону в таких сполуках: а) Al_4C_3 ; б) C_2H_2 ; в) HCOOH .

5. Розрахувати кількість речовини еквівалента сполуки H_2Se , узятої:
а) масою 16,2 г; б) об'ємом 23,52 дм^3 (н.у.); в) кількістю речовини 0,45 моль з урахуванням її взаємодії: $\text{H}_2\text{Se} + 6\text{HNO}_{3(\text{конц})} = \text{H}_2\text{SeO}_3 + 6\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Варіант 18

1. Обчислити масу атома Гідрогену, якщо дигідроген, узятий кількістю речовини 1 моль, містить $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул.
2. Яка молярна маса газу, 1 дм³ якого за н. у. має масу 2,86 г?
3. Визначити масову частку Селену в Na_2SeO_4 .
4. Знайти молекулярні маси сполук та ступінь окиснення Нітрогену в таких сполуках: а) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; б) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$; в) Hg_3N_2 .
5. Розрахувати кількість речовини еквівалента сполуки NF_3 , узятої: а) масою 32 г ; б) об'ємом 24,64 дм³ (н. у.); в) кількістю речовини 0,2 моль з урахуванням її взаємодії: $2\text{NF}_3 + 3\text{H}_2 = \text{N}_2 + 6\text{HF}$.

Варіант 19

1. Яке число молекул міститься у будь-якій газоподібній речовині, що має об'єм 10 дм³ (н. у.) й у воді об'ємом 10 см³?
2. Два однакових балони заповняли газами: перший – дигідрогеном при 15 мПа, другий – динітрогеном при 5 мПа. Маса якого газу більша?
3. Яка найпростіша формула сполуки, що складається з Осмію та Оксигену, якщо їх масові частки дорівнюють відповідно 74,8 і 25,2 %?
4. Знайти молекулярні маси сполук та ступінь окиснення Оксигену в таких сполуках: а) OF_2 ; б) CaO ; в) H_2O_2 .
5. Розрахувати кількість речовини еквівалента сполуки H_2Te , узятої: а) масою 10 г; б) об'ємом 25,76 дм³ (н. у.); в) кількістю речовини 1,8 моль з урахуванням її взаємодії: $2\text{H}_2\text{Te} + 3\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{TeO}_2$.

Варіант 20

1. Скільки молекул міститься у бензолі масою 1,56 г, сульфур (IV) оксиді масою 0,0128 г та у нітроген (II) оксиді кількістю речовини 0,01 моль?
2. Густина гідроген галогеніду за повітрям дорівнює 1,259. Знайти густину цього газу за діоксигеном і назвати його.
3. Визначити найпростішу формулу сполуки Мангану з Арсеном, якщо їх масові частки дорівнюють відповідно 59,46 і 40,54 %.
4. Знайти молекулярні маси сполук та ступінь окиснення Фосфору в таких сполуках: а) Mg_3P_2 ; б) P_2H_4 ; в) $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

5. Розрахувати кількість речовини еквівалента сполуки NH_3 , узятої:
а) масою 34 г; б) об'ємом $26,88 \text{ дм}^3$ (н. у.) ; в) кількістю речовини 0,9 моль з урахуванням її взаємодії: $2\text{NH}_3 + 3\text{CuO} = 3\text{Cu} + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Варіант 21

1. При прожарюванні кальцій карбонату масою 400 г одержано 224 г кальцій оксиду та карбон (IV) оксиду об'ємом $89,6 \text{ дм}^3$ (н. у.). Чи підтверджують ці дані закон збереження маси речовини?

2. Визначити густину гідроген броміду за дигідрогеном та за повітрям.

3. Яка масова частка Сульфуру в натрій сульфаті (IV) Na_2SO_3 ?

4. Знайти молярну масу сполук і ступінь окиснення Хлору в таких сполуках: а) $\text{HClO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; б) ClF ; в) ICl_3 ; г) ClO_2 .

5. Розрахувати кількість речовини еквівалента сполуки POCl_3 , узятої:
а) масою 204 г; б) об'ємом 28 дм^3 (н. у.); в) кількістю речовини 2,4 моль з урахуванням її взаємодії: $\text{POCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{HCl}$.

Варіант 22

1. Яка кількість молекул міститься в озоні (O_3): а) кількістю речовини 0,05 моль; б) масою, що дорівнює 0,01 молярної маси атомарного Оксигену?

2. Газ, що має масу 31,7 г, заповнив посудину об'ємом 25 л при температурі 19°C . Тиск газу у посудині становить 110 кПа. Яка молярна маса цього газу?

3. Визначити найпростішу формулу сполуки Алюмінію з Карбоном, якщо їх масові частки дорівнюють відповідно 75 і 25 %.

4. Знайти молярну масу сполук і ступінь окиснення Хрому в таких сполуках: а) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; б) $\text{Cr}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$; в) CrS ; г) $\text{K}_3\text{Cr}(\text{OH})_5$.

5. Розрахувати кількість речовини еквівалента сполуки HBr , узятої:
а) масою 162 г; б) об'ємом $29,12 \text{ дм}^3$ (н. у.); в) кількістю речовини 3,2 моль з урахуванням її взаємодії: $2\text{HBr} + \text{Mg} = \text{MgBr}_2 + \text{H}_2$.

Варіант 23

1. Яка маса ферум (II) сульфїду кількістю речовини 0,4 моль?

2. Тиск повітря у посудині при 17 °С дорівнює 0,2 мПа. Як зміниться тиск, якщо посудину буде нагріто до 60 °С?

3. Співвідношення між атомами Фосфору та Гідрогену, з яких складається молекула сполуки, становить 1:2, а густина пари цієї ж сполуки за повітрям дорівнює 2,276. Визначити молекулярну формулу сполуки.

4. Знайти молярну масу сполук і ступінь окиснення Стануму в таких сполуках: а) $K_2SnS_3 \cdot 3H_2O$; б) $SnCl_4$; в) Sn_4P_3 ; г) SnS .

5. Розрахувати кількість речовини еквівалента сполуки GeH_4 узятої: а) масою 41,5 г; б) об'ємом 30,24 дм³ (н. у.); в) кількістю речовини 0,7 моль з урахуванням її взаємодії: $GeH_4 + 2H_2O = GeO_2 + 4H_2$.

Варіант 24

1. Яка кількість речовини міститься у хлор (VII) оксиді, що має масу 91,5 г?

2. Який об'єм займає метан масою 32 г при температурі 90 °С і тиску 100 кПа?

3. Деякі сполуки мають однакове співвідношення між атомами, з яких вони складаються. Які дані потрібно навести, щоб визначити молекулярні формули цих сполук? Відповідь обґрунтувати.

4. Знайти молярні маси сполук і ступінь окиснення Ксенону у таких сполуках: а) $BaXeO_4$; б) Cs_2XeF_8 ; в) H_4XeO_6 ; г) XeF_6 .

5. Розрахувати кількість речовини еквівалента сполуки CO_2 , узятої: а) масою 22 г; б) об'ємом 31,36 дм³ (н. у.); в) кількістю речовини 0,16 моль з урахуванням її взаємодії: $CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O$.

Варіант 25

1. У якій кількості речовини сульфур (VI) оксиду міститься таке ж число атомів Сульфуру, що й у алюміній сульфіді масою 45 г?

2. У балоні ємністю 24 дм³ знаходиться динітроген під тиском 6,3 мПа при 0 °С. Який об'єм буде мати газ при (н. у.)?

3. Визначити масову частку Карбону в карбон нітриді C_3N_4 .

4. Знайти молярні маси сполук і ступінь окиснення Ренію у його сполуках:

а) K_2ReO_3 ; б) $ReOF_4$; в) Re_2S_7 ; г) $ReCl_3$.

5. Розрахувати кількість речовини еквівалента сполуки H_2S , узятої:
 а) масою 17 г; б) об'ємом $32,48 \text{ дм}^3$ (н. у.) ; в) кількістю речовини 5,2 моль
 з урахуванням її взаємодії: $\text{H}_2\text{S} + \text{KOH} = \text{KHS} + \text{H}_2\text{O}$.

1.5. Розв'язання типових задач

1.5.1. Розрахунки за формулами речовин

Приклад 1. Знайти кількість речовини кальцій карбонату, маса якого становить 40 г.

Розв'язання.

$m(\text{CaCO}_3) = 40 \text{ г}$ Кількість речовини розраховують за формулою:

$v(\text{CaCO}_3) = ?$	$v = \frac{m}{M}$, де M – молярна маса.
------------------------	--

Тоді $M(\text{CaCO}_3) = 40 + 12 + 3 \cdot 16 = 100 \text{ г/моль}$.

Звідси:

$$v(\text{CaCO}_3) = 40/100 = 0,4 \text{ моль.}$$

Приклад 2. Визначити масу ферум (III) оксиду кількість речовини якого 1,2 моль.

Розв'язання.

$v(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1,2 \text{ моль}$	З формули виходить, що $m = v \cdot M$. $M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2 \cdot 56 + 3 \cdot 16 = 160 \text{ г/моль};$ $m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1,2 \cdot 160 = 192 \text{ г}.$
$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = ?$	

Приклад 3. Знайти кількість речовини карбон (IV) оксиду, який займає об'єм $33,6 \text{ дм}^3$ за нормальних умов.

Розв'язання.

$V_0(\text{CO}_2) = 33,6 \text{ дм}^3$	Для визначення кількості речовини у газоподібному стані використовують формулу (1.4): $v = \frac{V_0}{V_m}$.
$v(\text{CO}_2) = ?$	

$$v(\text{CO}_2) = \frac{33,6}{22,4} = 1,5 \text{ моль.}$$

Приклад 4. Знайти об'єм за нормальних умов 80 г дигідрогену.

Розв'язання.

$m(\text{H}_2) = 80 \text{ г}$		Для розв'язання цієї задачі треба урахувати, що кількість речовини можна визначити і через масу, і через об'єм:
$v(\text{H}_2) = ?$		

$$v = \frac{m}{M} = \frac{V_0}{V_m} . \text{ Звідси } V_0 = \frac{m \cdot V_m}{M} .$$
$$M(\text{H}_2) = 2 \text{ г/моль}, V_0(\text{H}_2) = \frac{80 \cdot 22,4}{2} = 896 \text{ дм}^3 .$$

Приклад 5. Скільки структурних одиниць міститься у діоксигені об'ємом 56 дм³ за нормальних умов?

Розв'язання.

$V_0(\text{O}_2) = 56 \text{ дм}^3$		Комбінуючи рівняння (1.4) і (1.5), одержуємо:
$T_0 = 273 \text{ К}$		
$P_0 = 101,3 \text{ кПа}$		
$N(\text{O}_2) = ?$		

$$v = \frac{V_0}{V_m} = \frac{N}{N_A} ,$$

тобто кількість структурних одиниць розраховуємо, використовуючи сталу Авогадро N_A і молярний об'єм газу за нормальних умов:

$$N(\text{O}_2) = \frac{V_0(\text{O}_2) \cdot N_A}{V_m} = \frac{56 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{22,4} = 1,5 \cdot 10^{24} .$$

Приклад 6. Обчислити масу (г) $3,01 \cdot 10^{25}$ молекул гідрогенхлориду.

Розв'язання.

$N(\text{HCl}) = 3,01 \cdot 10^{25}$		З рівнянь (1.2) і (1.5) визначаємо, що:
$m(\text{HCl}) = ?$		

$$\frac{m}{M} = \frac{N}{N_A}, M(\text{HCl}) = 1 + 35,5 = 36,5 \text{ г/моль};$$
$$m = \frac{M \cdot N}{N_A} = \frac{36,53 \cdot 3,01 \cdot 10^{25}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1825 \text{ г} .$$

1.5.2. Розрахунки з використанням газових законів

Приклад 7. Знайти об'єм газу за нормальних умов, який при температурі 137 °С і тиску 210,6 кПа займає об'єм, що дорівнює 3 дм³.

Розв'язання.

$$V(\text{газу}) = 3 \text{ дм}^3$$

$$t = 137 \text{ }^\circ\text{C} \text{ або}$$

$$T = 410 \text{ К}$$

$$P = 210,6 \text{ кПа}$$

$$V_0(\text{газу}) = ?$$

Для розв'язання цієї задачі потрібно скористатися об'єднаним газовим законом (1.12). Звідси

$$V_0 = \frac{P \cdot V \cdot T_0}{P_0 \cdot T} = \frac{210,6 \cdot 3 \cdot 273}{101,3 \cdot 410} = 4,15 \text{ дм}^3.$$

Приклад 8. Маємо 20 дм³ газу за нормальних умов. До якої температури слід нагріти цей газ об'ємом 10 дм³, щоб він знаходився під тиском 405,2 кПа?

Розв'язання.

$$V_0(\text{газу}) = 20 \text{ дм}^3$$

$$V(\text{газу}) = 10 \text{ дм}^3$$

$$P(\text{газу}) = 405,2 \text{ кПа}$$

$$T(\text{газу}) = ?$$

Використовуючи рівняння (1.12) можна записати:

$$T = \frac{P \cdot V \cdot T_0}{P_0 \cdot V_0} = \frac{405,2 \cdot 10 \cdot 273}{101,3 \cdot 20} = 546 \text{ К}$$

$$\text{або } 546 - 273 = 273 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Приклад 9. Визначити молекулярну масу газу, якщо 2,24 дм³ його мають масу 6,22 г при 20 °С і тиску 105,7 кПа.

Розв'язання.

$$V_0(\text{газу}) = 2,24 \text{ дм}^3$$

$$m(\text{газу}) = 6,22 \text{ г}$$

$$t = 20 \text{ }^\circ\text{C} \text{ або}$$

$$T = 243 \text{ К}$$

$$P = 105,7 \text{ кПа}$$

$$M(\text{газу}) = ?$$

Цю задачу треба розв'язати, користуючись рівнянням Менделєєва – Клапейрона (1.17):

$$P \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T;$$

$$M = \frac{m \cdot R \cdot T}{P \cdot V} = \frac{6,22 \cdot 8,31 \cdot 293}{105,7 \cdot 2,24} = 64 \text{ г/моль}.$$

Приклад 10. Знайти густину диоксигену за динітрогеном.

Розв'язання.

$M(\text{O}_2) = 32 \text{ г/моль}$	З формули (1.11) знаходимо, що
$M(\text{N}_2) = 29 \text{ г/моль}$	
$D(\text{O}_2)_{\text{N}_2} = ?$	

$$D(\text{O}_2)_{\text{N}_2} = \frac{M(\text{O}_2)}{M(\text{N}_2)} = \frac{32}{28} = 1,14.$$

Приклад 11. Визначити густину за дигідроеном газової суміші, що містить 75 % динітрогену і 25 % диоксигену (за об'ємом).

Розв'язання.

$\varphi(\text{N}_2) = 75 \%$	Визначаємо середню молярну масу суміші газів \bar{M} за формулою:
$\varphi(\text{O}_2) = 25 \%$	
$D(\text{суміші})_{\text{H}_2} = ?$	

$$\bar{M} = \varphi_1 \cdot M_1 + \varphi_2 \cdot M_2 + \dots,$$

де φ_1, φ_2 – об'ємні частки газів у суміші;

M_1, M_2 – відповідні молярні маси газів.

$$M(\text{N}_2) = 2 \cdot 14 = 28 \text{ г/моль}; M(\text{O}_2) = 2 \cdot 16 = 32 \text{ г/моль};$$

$$\bar{M} = \frac{75 \cdot 28}{100} + \frac{25 \cdot 32}{100} = 29 \text{ г/моль};$$

$$D(\text{суміші})_{\text{H}_2} = \frac{29}{2} = 14,5.$$

Приклад 12. Маса 5,4 дм³ газу, який зібрали над водою при температурі 27 °С та тиску 103,4 кПа, дорівнює 6,92 г. Тиск насиченої пари води при 27 °С становить 3,6 кПа. Знайти молярну масу газу.

Розв'язання.

$V(\text{газу}) = 5,4 \text{ дм}^3$	<p>При розв'язанні цієї задачі слід ураховувати, що тиск, під яким знаходиться газ, дорівнює загальному тиску (тобто 103,4 кПа) мінус тиск насиченої пари:</p> $P(\text{газу}) = P - h(\text{пари}) = 103,4 - 3,6 = 99,8 \text{ кПа}.$ <p>Далі згідно з рівнянням Менделєєва – Клапейрона (1.17) визначаємо:</p> $M(\text{газу}) = \frac{m \cdot R \cdot T}{P(\text{газу}) \cdot V} = \frac{6,92 \cdot 8,31 \cdot 300}{99,8 \cdot 5,4} = 32 \text{ г/моль}.$
$m(\text{газу}) = 6,92 \text{ г}$	
$t = 27 \text{ }^\circ\text{C}$ або	
$T = 300 \text{ К}$	
$P = 103,4 \text{ кПа}$	
$h(\text{пари}) = 3,6 \text{ кПа}$	
$M(\text{газу}) = ?$	

1.5.3. Розрахунки з використанням молярної маси еквівалента елементів

Приклад 13. Знайти молярну масу еквівалента металу, який масою 4,61 г витискує з кислоти 0,375 г дигідрогену.

Розв'язання.

$m(\text{Me}) = 4,61 \text{ г}$ $m(\text{H}_2) = 0,375 \text{ г}$ $M(f_{\text{екв}}(\text{Me})\text{Me}) = ?$	<p>Відповідно до закону еквівалентів (1.19) молярна маса еквівалента металу:</p> $M(f_{\text{екв}}(\text{Me})\text{Me}) = \frac{m(\text{Me}) \cdot M(f_{\text{екв}}(\text{H}_2)\text{H}_2)}{m(\text{H}_2)}; f_{\text{екв}}(\text{H}_2) = \frac{1}{2},$
---	--

а молярна маса еквівалента дигідрогену $M(f_{\text{екв}}(\text{H}_2)\text{H}_2) = \frac{1}{2} \cdot 2 = 1 \text{ г/моль}$.

Звідси $M(f_{\text{екв}}(\text{Me})\text{Me}) = \frac{4,61 \cdot 1}{0,375} = 12,29 \text{ г/моль}$.

Приклад 14. Визначити молярну масу еквівалента металу та його оксиду, якщо у 0,42 г оксиду міститься 0,30 г цього металу.

Розв'язання.

$m(\text{Me}) = 0,42 \text{ г}$ $m(\text{Me}_x\text{O}_y) = 0,30 \text{ г}$ $M(f_{\text{екв}}(\text{Me})\text{Me}) = ?$ $M(f_{\text{екв}}(\text{Me}_x\text{O}_y)\text{Me}_x\text{O}_y) = ?$	<p>Спочатку треба знайти масу Оксигену, що міститься у оксиді металу:</p> $m(\text{O}) = m(\text{Me}_x\text{O}_y) - m(\text{Me}) = 0,42 - 0,30 = 0,12 \text{ г}.$ <p>Далі, як і у попередній задачі, визначаємо молярну масу еквівалента металу:</p>
--	--

$$M(f_{\text{екв}}(\text{Me})\text{Me}) = \frac{m(\text{Me}) \cdot M(f_{\text{екв}}(\text{O})\text{O})}{m(\text{O})};$$

$$f_{\text{екв}}(\text{O}) = \frac{1}{2}; M(f_{\text{екв}}(\text{O})\text{O}) = \frac{1}{2} \cdot 16 = 8 \text{ г/моль};$$

$$M(f_{\text{екв}}(\text{Me})\text{Me}) = \frac{0,30 \cdot 8}{0,12} = 20 \text{ г/моль}.$$

Молярну масу еквівалента оксиду металу можна знайти, користуючись тим, що ця величина дорівнює сумі молярних мас металу та оксиду:

$$M(f_{\text{екв}}(\text{Me}_x\text{O}_y)\text{Me}_x\text{O}_y) = M(f_{\text{екв}}(\text{Me})\text{Me}) + M(f_{\text{екв}}(\text{O})\text{O})$$

$$M(f_{\text{екв}}(\text{Me}_x\text{O}_y)\text{Me}_x\text{O}_y) = 20 + 8 = 28 \text{ г/моль}.$$

Приклад 15. Визначити молярну масу еквівалента металу, якщо на утворення 2,72 г його оксиду було потрібно 0,328 дм³ диоксигену, який знаходився при температурі 27 °С і тиску 303,9 кПа.

Розв'язання.

$$m(\text{Me}_x\text{O}_y) = 2,72 \text{ г}$$

$$V(\text{O}_2) = 0,328 \text{ дм}^3$$

$$t = 27 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$P = 303,9 \text{ кПа}$$

$$M(f_{\text{екв}}(\text{Me})\text{Me}) = ?$$

Спочатку знайдемо масу диоксигену з урахуванням температури і тиску за рівнянням Менделєєва – Клапейрона (1.17):

$$m(\text{O}_2) = \frac{P \cdot V \cdot M}{R \cdot T} = \frac{303,9 \cdot 0,328 \cdot 32}{8,31 \cdot 300} = 1,28 \text{ г.}$$

Далі визначаємо масу металу:

$$m(\text{Me}) = m(\text{Me}_x\text{O}_y) - m(\text{O}_2) = 2,72 - 1,28 = 1,44 \text{ г.}$$

Молярну масу еквівалента металу обчислюємо як у попередньому прикладі:

$$M(f_{\text{екв}}(\text{Me})\text{Me}) = \frac{m(\text{Me}) \cdot M(f_{\text{екв}}(\text{O})\text{O})}{m(\text{O})} = \frac{1,44 \cdot 8}{1,28} = 9 \text{ г/моль.}$$

Приклад 16. Визначити молярну масу еквівалента металу, якщо масова частка Оксигену в його метал (III) оксиді дорівнює 31,58 %.

Розв'язання.

$$\omega(\text{O}) = 31,58 \%$$

$$M(f_{\text{екв}}(\text{Me}(+3))\text{Me}(+3)) = ?$$

Для розв'язання цієї задачі використовуємо масу оксиду, яка дорівнює 100 г. У цьому випадку маса Оксигену становитиме 31,58 г, а маса металу $(100 - 31,58) = 62,42 \text{ г.}$

Далі відповідно до формули (1.19) визначаємо молярну масу еквівалента металу:

$$M(f_{\text{екв}}(\text{Me})\text{Me}) = \frac{m(\text{Me})M(f_{\text{екв}}(\text{O})\text{O})}{m(\text{O})} = \frac{62,42 \cdot 8}{31,58} = 17,59 \text{ г/моль.}$$

Приклад 17. Знайти молярну масу еквівалента Сульфору у SO_2 , SO_3 та H_2S .

Розв'язання.

$$M(\text{SO}_2) = 64 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{SO}_3) = 80 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{H}_2\text{S}) = 34 \text{ г/моль}$$

$$M(f_{\text{екв}}(\text{S})\text{S}) = ?$$

Для розв'язання цієї задачі використовуємо маси, які дорівнюють молярним масам перелічених речовин.

Відповідно до цього маса Сульфуру в 64 г SO_2 буде дорівнювати 32 г, маса Оксигену – теж 32 г, маса Сульфуру в 80 г SO_3 – 32 г, а Оксигену – 48 г. Маса Сульфуру в 34 г H_2S – 32, а Гідрогену – 2 г. Як відомо з прикладів 1.13 і 1.14, $M(f_{\text{екв}}(\text{O})\text{O}) = 8$ г/моль; $M(f_{\text{екв}}(\text{H})\text{H}) = 1$ г/моль.

Далі визначаємо молярну масу еквівалента Сульфуру у наведених сполуках (г/моль):

$$\text{SO}_2 : M(f_{\text{екв}}(\text{S})\text{S}) = \frac{m(\text{S})M(f_{\text{екв}}(\text{O})\text{O})}{m(\text{O})} = \frac{32 \cdot 8}{32} = 8;$$

$$\text{SO}_3 : M(f_{\text{екв}}(\text{S})\text{S}) = \frac{32 \cdot 8}{48} = 5,33;$$

$$\text{H}_2\text{S} : M(f_{\text{екв}}(\text{S})\text{S}) = \frac{m(\text{S})M(f_{\text{екв}}(\text{H})\text{H})}{m(\text{H})} = \frac{32 \cdot 1}{2} = 16.$$

2. ОСНОВНІ КЛАСИ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Класифікація та номенклатура хімічних сполук. Хімічні формули складних речовин. Назви складних речовин. Оксиди та основи. Кислоти та солі.

2.1. Теоретичні положення

Систематизація і номенклатура хімічних сполук базується на найважливішій характеристиці – хімічному складі. Якщо речовина містить атоми тільки одного з хімічних елементів, то її називають простою речовиною. Якщо речовина містить атоми різних хімічних елементів, то її називають складною речовиною. Усі прості (крім одноатомних) та усі складні речовини називають хімічними сполуками.

Номенклатура неорганічних речовин складається з формул та назв. Хімічна формула – зображення складу речовини за допомогою символів хімічних елементів, числових індексів та інших знаків. Хімічна назва – зображення складу речовини за допомогою слова або групи слів.

Символи і назви хімічних елементів наведені у періодичній системі елементів. Елементи умовно поділяють на метали та неметали. До неметалів відносять усі елементи VIIIA групи (благородні гази), VIIA групи (галогени), елементи VIA групи (крім Полонію), Нітроген, Фосфор, Арсен, Карбон, Силіцій, Бор, Гідроген. Інші елементи відносять до металів.

Назви простих речовин складаються з одного слова – найменування хімічного елемента з префіксом (або без нього), наприклад:

Mg – (моно) Магній; Hg – (моно) Меркурій; O₂ – диоксиген; O₃ – триоксиген; P₄ – тетрафосфор; S₈ – октасульфур.

Невизначене число зазначають числовим префіксом – полі.

На відміну від назви елемента, яка пишеться з великої літери, аналогічна назва простої речовини – з маленької літери. Для деяких простих речовин використовують також спеціальні назви: O₃ – озон; P₄ – білий фосфор.

Хімічні формули складних речовин складаються з позначення електропозитивної та електронегативної складових частин, наприклад NaCl (Na^+ – електропозитивна, Cl^- – електронегативна).

Назви складних речовин утворюють за хімічними формулами зліва направо. Вони складаються з двох слів – назв електропозитивних та електронегативних складових частин, наприклад:

CuSO_4 купрум(II) сульфат;

LaCl_3 лантан(III) хлорид або лантан трихлорид;

PCl_3 фосфор трихлорид або фосфор(III) хлорид;

CO карбон монооксид або карбон(II) оксид.

Назви деяких елементів, а також відповідних їм простих речовин та іонів наведено у табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Назви деяких елементів, а також відповідних їм простих речовин та іонів

Символ та його вимова	Латинська назва елемента	Рекомендована назва елемента	Українська назва простої речовини	Приклад назви катіона, радикала	Приклад назви аніона
1	2	3	4	5	6
Ag аргентум	Argentum	Аргентум	срібло	аргентум(I)	аргентат
As арсен	Arsenicum	Арсен	арсен	арсен(III), арсоній	арсенат
Au аурум	Aurum	Аурум	золото	аурум(III), аурил	аурат
Bi бісмут				бісмут(III), бісмутил	
C це	Carboneum	Карбон	вуглець, графіт, алмаз, карбін, фулерен	карбоніл, карбоній	карбонат
Cu купрум	Cuprum	Купрум	мідь	купрум(I)	купрат
F фтор	Fluorum	Флор	флюор, фтор	–	флюорид
Fe ферум	Ferrum	Ферум	залізо	ферум(II)	ферат

Продовження таблиці 2.1

1	2	3	4	5	6
H аш	Hydrogenium	Гідроген	водень	гідроген	гідрид
Hg гідраргірум	Hydrargyrum, Mercurius	Меркурій, Ртуть	ртуть, живе срібло	меркурій(II)	меркурат
I йод	Iodum	Йод	йод	йодил, йодоній	йодат(V)
Mn манган	Manganum	Манган	манган	манган(II)	манганат
N ен	Nitrogenium	Нітроген	Азот	нітроній, нітрозил	нітрат
Ni нікель	Niccolum	Нікол	Нікель	нікол(II)	ніколат
O о	Oxygenium	Оксиген	Кисень, озон	оксоній	оксид
Pb плюмбум	Plumbum	Плюмбум	свинець, олово	плюмбум(II)	плюмбат
S ес	Sulfur	Сульфур	сірка	сульфоній, сульфурил	сульфат
Sb стибій	Stibium	Стибій	стибій	стибій(III), стибіл	стибат
Si силіцій	Silicium	Силіцій	силіцій	–	силікат

Оксиди та основи

Оксидами називають речовини, що складаються з двох елементів, одним з яких є Оксиген зі ступенем окиснення -2 .

За хімічними властивостями оксиди поділяються на *солетворні* та *несолетворні*. Оксиди, які не утворюють солей, називають *несолетворними*: NO – нітроген(II) оксид; N₂O – нітроген(I) оксид; SiO – силіцій(II) оксид та інші. Солетворні оксиди поділяються на основні, кислотні та амфотерні.

До основних оксидів належать оксиди, гідрати яких виявляють лише основні властивості, тобто оксиди лужних (Li; Na; K; Rb; Cs) та лужно-

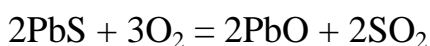
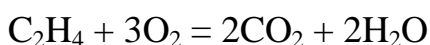
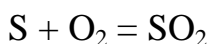
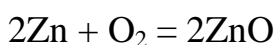
земельних (Ca; Sr; Ba) металів, Магнію, Лантану, а також усіх інших металів з нижчими ступенями окиснення.

Кислотними називаються оксиди, гідрати яких виявляють лише кислотні властивості. Тому кислотні оксиди ще називають ангідридами кислот. До них належать оксиди неметалів (SO_2 ; SO_3 ; CO_2), а також металів з високими та вищими ступенями окиснення (CrO_3 ; Mn_2O_7).

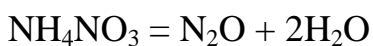
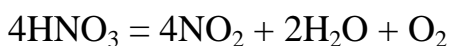
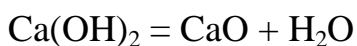
Амфотерними називаються оксиди, які виявляють властивості основних і кислотних оксидів. До амфотерних належать тільки оксиди металів, зокрема головних підгруп (Be, Al, Sn, Pb), а також оксиди елементів побічних підгруп ZnO, Sc_2O_3 і багатьох металів з проміжними ступенями окиснення: MnO_2 ; Fe_2O_3 ; Cr_2O_3 .

Способи одержання оксидів

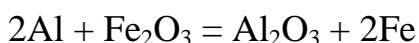
1. Взаємодія простих і складних речовин з діоксигеном:



2. Розклад складних оксигенвмісних речовин:



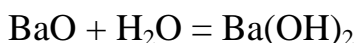
3. Взаємодія активних металів з оксидами менш активних металів:



Хімічні властивості оксидів

1. Взаємодія з водою.

З водою взаємодіють тільки оксиди, яким відповідають розчинні у воді гідроксиди (основні або кислотні). Головним чином, це оксиди лужних і лужно-земельних металів, які утворюють луги:



Основні оксиди, яким відповідають нерозчинні у воді гідроксиди, з водою не взаємодіють.

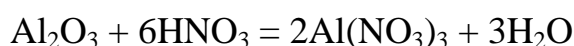
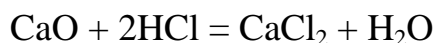
При взаємодії з водою кислотних оксидів утворюються кислоти:



Амфотерні оксиди з водою не взаємодіють тому, що відповідні їм гідроксиди нерозчинні у воді.

2. Взаємодія з кислотами.

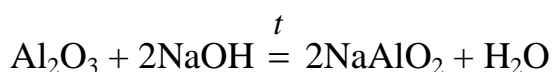
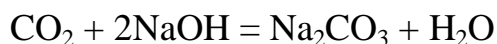
Основні і амфотерні оксиди взаємодіють з кислотами з утворенням солей:



Кислотні оксиди, як правило, з кислотами не взаємодіють, за винятком окисно-відновних реакцій.

3. Взаємодія з основами.

Кислотні і амфотерні оксиди взаємодіють з лугами з утворенням простих або комплексних солей:

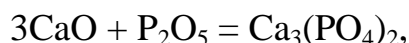


Основні оксиди з основами не взаємодіють.

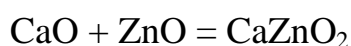
4. Взаємодія оксидів між собою.

Оксиди протилежної природи взаємодіють між собою:

основні оксиди взаємодіють з кислотними:



амфотерні оксиди реагують як з кислотними, так і з основними оксидами:



Основами називають сполуки, які складаються з катіонів металу та однієї або декількох гідроксогруп OH^- . З точки зору електролітичної дисоціації основи – це електроліти, які дисоціюють з утворенням OH^- -іонів. Наприклад, основами є NaOH ; $\text{Ba}(\text{OH})_2$; $\text{La}(\text{OH})_3$.

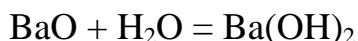
Назва основи складається з назви металу в називному відмінку та слова «гідроксид». Якщо метал утворює декілька гідроксидів, ступінь його окиснення вказують римською цифрою в дужках. Наприклад, CuOH – купрум(I) гідроксид, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – купрум(II) гідроксид. При цьому кількість гідроксогруп, що зв'язані з атомом металу, визначає кислотність основи, тоб-

то NaOH, KOH, LiOH – однокислотні основи, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, Cu(OH)₂ – двокислотні, La(OH)₃, Al(OH)₃ – трикислотні, Th(OH)₄ – чотирикислотні. П'яти- та шестикислотні основи невідомі.

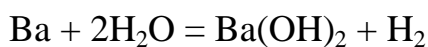
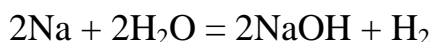
Одержання основ

1. Прямий спосіб – одержання розчинних основ.

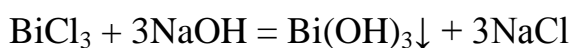
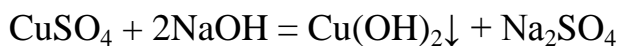
- Взаємодія оксидів лужних і лужноземельних металів з водою:



- Взаємодія лужних і лужноземельних металів з водою:

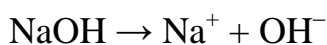


2. Непрямий спосіб – одержання слабких основ:

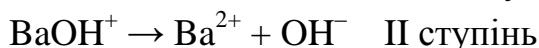
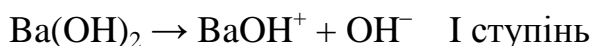


Хімічні властивості основ

1. Луги, як сильні електроліти, дисоціюють необоротно з утворенням гідроксид-іонів:

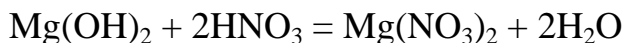
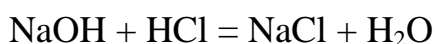


Багатокислотні луги дисоціюють ступінчасто:

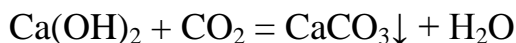


Нерозчинні у воді основи не змінюють колір індикаторів, оскільки практично не дисоціюють.

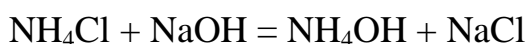
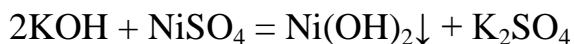
2. Основи взаємодіють з кислотами (реакція нейтралізації):



3. Луги взаємодіють з кислотними оксидами:

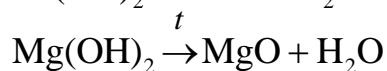
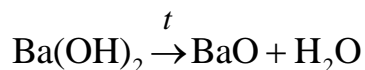


і солями, якщо утворюються нерозчинні сполуки або сильна основа витісняє менш сильну:

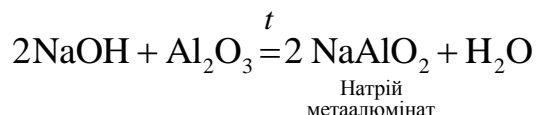


Нерозчинні у воді основи з кислотними оксидами та солями не взаємодіють.

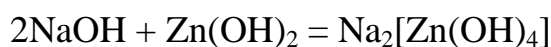
4. Більшість основ при нагріванні розкладаються:



5. Крім того, луги взаємодіють при сплавленні з амфотерними оксидами:



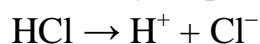
6. Луги також взаємодіють з амфотерними гідроксидами:



Кислоти та солі

Кислотами називають сполуки, до складу яких входять атоми Гідрогену, здатні заміщуватися атомами металів.

Згідно з теорією електролітичної дисоціації до кислот належать електроліти, які при дисоціації утворюють катіони H^+ :



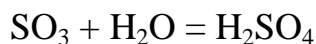
Розрізняють кислоти:

- безоксигенові (HCl , H_2S), оксигеновмісні (HNO_3 , H_2SO_4);
- одноосновні (HCl , HNO_3), двоосновні (H_2S , H_2SO_4), триосновні (H_3PO_4);
- сильні (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4), слабкі (H_2SO_3 , H_2CO_3 , CH_3COOH);
- кислоти-неокисники (HCl , HF , H_2S , H_2SO_4 розведена, всі органічні кислоти), кислоти-окисники (HNO_3 будь-якої концентрації і H_2SO_4 концентрована).

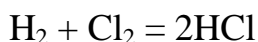
Значення негативного заряду іона кислотного залишку визначається числом гідроген-іонів, що утворюються внаслідок дисоціації.

Способи одержання кислот

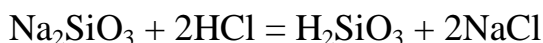
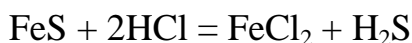
1. Розчинні оксигеновмісні кислоти утворюються при взаємодії кислотних оксидів з водою:



Безоксигенові кислоти одержують взаємодією дигідрогену з неметалом (з наступним розчиненням у воді отриманої сполуки):

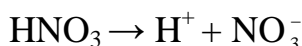


Кислоти (оксигенові та безоксигенові) одержують дією на їх сухі солі іншими кислотами (більш сильними або менш леткими):

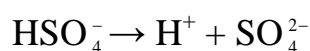


Хімічні властивості кислот

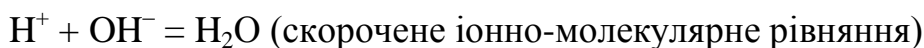
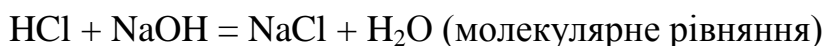
1. Кислоти у водних розчинах дисоціюють з утворенням H^+ -іонів та кислотного залишку, причому сильні кислоти дисоціюють необоротно:



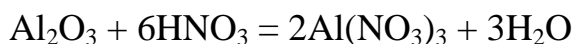
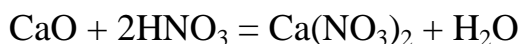
Багатоосновні кислоти дисоціюють ступінчасто:



2. Кислоти реагують з основами (реакція нейтралізації):

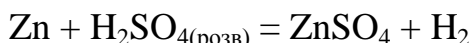


3. Кислоти взаємодіють з основними та амфотерними оксидами:

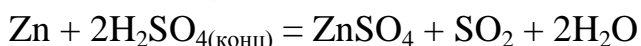
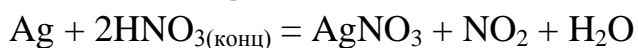


4. Кислоти реагують з металами.

Метали, які в ряду стандартних електродних потенціалів знаходяться до Гідрогену, відновлюють його розчини кислот-неокисників, утворюючи відповідну сіль:

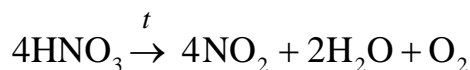
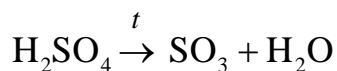


Кислоти-окисники (HNO_3 і концентрована H_2SO_4) відновлюються металами до відповідних оксидів (NO_2 , NO та інші і SO_2 або H_2S), бо окисником у цих випадках є не іони Гідрогену, а солеутворюючий елемент (Нітроген або Сульфур) у вищому ступені окиснення:



5. Кислоти реагують з солями (див. способи одержання кислот).

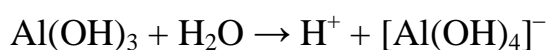
6. При нагріванні оксигенові кислоти можуть розкладатися:



Амфотерні гідроксиди – це гідроксиди, які виявляють основні або кислотні властивості залежно від умов реакцій.

До цих гідроксидів належать: $\text{Be}(\text{OH})_2$; $\text{Al}(\text{OH})_3$; $\text{Zn}(\text{OH})_2$; $\text{Cr}(\text{OH})_3$ та інші.

Амфотерні гідроксиди – нерозчинні сполуки і слабкі електроліти. Вони дисоціюють за схемами:



При взаємодії кислот з амфотерними гідроксидами вони виявляють основні, а при взаємодії з лугами – кислотні властивості:

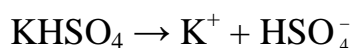
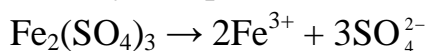


У надлишку розчину лугів амфотерні гідроксиди утворюють комплексні сполуки – комплексні гідроксосолі:

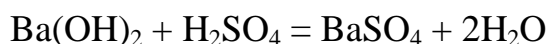
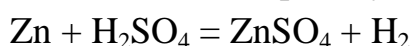


Солі – це продукти заміщення Гідрогену кислоти металом, або продукти обміну (повного або часткового) гідроксогруп основ на кислотні залишки (повного або часткового) кислот.

З точки зору теорії електролітичної дисоціації до солей належать електроліти, під час дисоціації яких утворюються катіони та аніони кислотного залишку, наприклад:



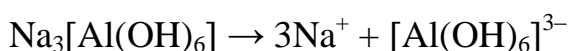
Солі поділяють на середні, кислі, основні. Середні солі – це продукт повного заміщення Гідрогену кислоти металом:



Середні солі бувають прості (найбільш поширені сполуки), подвійні, змішані та комплексні. Прості солі складаються з катіону одного з металів та аніону одного з кислотних залишків (ZnSO_4 , NaCl тощо), подвійні – міс-

тять катіони двох різних металів і один і той же аніон ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ тощо), змішані – навпаки, один катіон і два різних аніона ($\text{CaCl}(\text{OCl})$ – кальцій хлорид-хлорат (I)).

Комплексні солі відрізняються від подвійних характером дисоціації у водних розчинах. Якщо подвійні солі дисоціюють на іони солі, з яких вони складаються, то комплексні солі при дисоціації утворюють комплексні іони, які є стійкими у водних розчинах:



Кислі солі – це продукт неповного заміщення іонів Гідрогену в молекулі кислоти на іони металу. В складі таких солей містяться іони Гідрогену, наприклад, NaHCO_3 , Na_2HPO_4 , KH_2PO_4 .

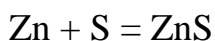
Основні солі, окрім іонів металу та кислотного залишку, містять гідроксогрупи, наприклад, $(\text{MgOH})_2\text{SO}_4$, AlOHCl_2 , $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$. Це продукт неповного заміщення гідроксогруп основ на кислотні залишки.

Назви солей складаються з назв катіону і кислотного залишку в називному відмінку (без слова іон):

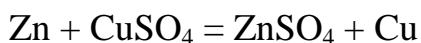
K_2SO_4	– натрій сульфат;
$\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$	– барій гідрокарбонат;
Ca_3P_2	– кальцій фосфід;
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	– алюміній калій сульфат;
K_2NaPO_4	– дикалій натрій фосфат;
MgOHCl	– магній гідроксохлорид.

Способи одержання солей

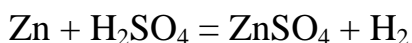
1. Взаємодія металів з неметалами:



2. Взаємодія металу з сіллю менш активного металу:



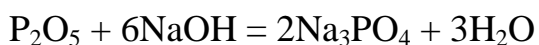
3. Взаємодія металів з кислотами:

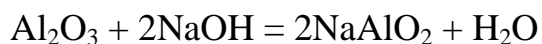


4. Взаємодія оксидів між собою:

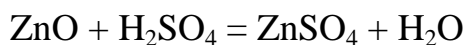
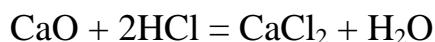


5. Взаємодія кислотних (амфотерних) оксидів з основами (лугами):

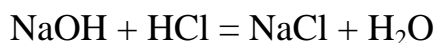




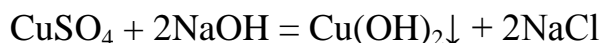
6. Взаємодія основних (амфотерних) оксидів з кислотами:



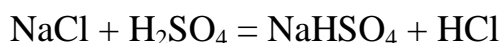
7. Реакція нейтралізації:



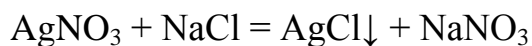
8. Взаємодія лугів з солями (з утворенням нерозчинних основ):



9. Взаємодія кислоти з сіллю:



10. Взаємодія між солями (з утворенням нерозчинної солі):

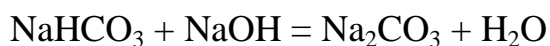


Крім цих, найбільш поширених способів, існують інші способи одержання солей.

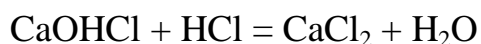
11. Взаємодія амоніаку з кислотами:



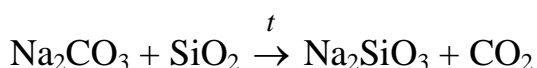
12. Взаємодія кислих солей з лугами:



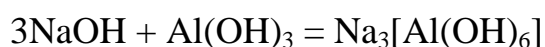
13. Взаємодія основних солей з кислотами:



14. Взаємодія деяких солей з нелеткими оксидами:

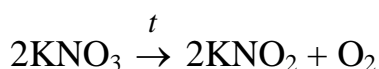


15. Взаємодія амфотерних гідроксидів з лугами:



Деякі хімічні властивості солей наведені у прикладах способів їх одержання (приклади 2, 8, 9, 10, 14 див. вище).

Солі розкладаються при нагріванні. Продукти, що утворюються, залежать від природи металу та кислоти:



2.2. Запитання для самоконтролю

1. Який взаємозв'язок існує між найважливішими класами неорганічних сполук?
2. Як поділяють сполуки з киснем за складом і властивостями?
3. Що таке оксиди? Які бувають оксиди? Їх номенклатура.
4. Які хімічні властивості характерні для солетворних оксидів?
5. Які найбільш розповсюджені способи добування оксидів?
6. Що таке гідроксиди? Як їх розрізняють за складом і властивостями?
7. Визначення понять основи, кислоти та солі.
8. Що таке луги? З чим взаємодіють луги і як їх добувають?
9. Що характерно для амфотерних гідроксидів?
10. Що таке кислоти? Їх номенклатура і графічні формули.
11. Які загальні властивості і способи добування характерні для кислот?
12. Які бувають солі за складом і властивостями?

2.3. Індивідуальні завдання за темою: «Основні класи неорганічних сполук»

2.3.1. Скласти рівняння можливих реакцій:

- взаємодії речовини А з речовинами, що наведені у графі 3 табл. 2.2;
- переведення середніх солей у кислі або основні та навпаки.

Таблиця 2.2 – Варіанти завдань

Варіант	Речовина А	Формули речовин	Формули солей
1	2	3	4
1	N_2O_5	$NaOH$, H_2SO_4 , CuO	Na_2SO_3 , $CuCl_2$
2	$NaOH$	$CuSO_4$, MgO , H_2CO_3	K_2SO_4 , $Fe(NO_3)_2$
3	$AlCl_3$	$NaOH$, H_3PO_4 , Mg	Li_3PO_4 , $Cr(NO_3)_2$
4	H_2SO_4	SiO_2 , K_2S , $Cu(OH)_2$	$TiCl_3$, Rb_2CO_3
5	CaO	H_2O , $Mg(OH)_2$, HCl	Cs_2SO_3 , $MnBr_2$
6	$Al(OH)_3$	Na_2SO_4 , KOH , SO_3	$FeCl_3$, Na_3PO_4
7	HNO_2	$NaOH$, NiO , CO_2	Li_3AsO_4 , $Co(NO_3)_2$
8	K_2S	H_2SO_4 , $Cd(OH)_2$, CuO	$ZnBr_2$, Rb_2CO_3
9	SiO_2	$NaOH$, Al_2O_3 , H_2O	K_2SeO_4 , AlI_3

Продовження таблиці 2.2

1	2	3	4
10	H ₃ PO ₄	Ba(OH) ₂ , FeO, KCl	Cd(NO ₂) ₂ , Na ₂ SnO ₃
11	Fe(OH) ₃	K ₂ SO ₄ , HCl, SO ₃	Li ₂ SO ₄ , MgSO ₄
12	Li ₂ CO ₃	NaOH, H ₂ SO ₄ , Al ₂ O ₃	Cs ₂ CO ₃ , BeCl ₂
13	ZnO	KOH, HNO ₃ , H ₂ O	Ba(NO ₃) ₂ , Na ₂ SeO ₄
14	Ni(OH) ₂	LiOH, H ₂ S, CO ₂	CuSO ₄ , K ₃ AsO ₃
15	K ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄ , Ca(NO ₃) ₂ , CO ₂	Ni(NO ₃) ₂ , Na ₂ SnO ₂
16	H ₂ SO ₃	NiSO ₄ , Be(OH) ₂ , CaO	CdCl ₂ , Cs ₂ CO ₃
17	Mg(OH) ₂	H ₂ S, CuO, K ₂ SiO ₃	Li ₃ PO ₄ , Zn(NO ₃) ₂
18	Al ₂ O ₃	NaOH, H ₂ O, HCl	Cs ₃ AsO ₃ , Al(NO ₃) ₃
19	Rb ₂ SO ₃	HCl, MgO, Ni(NO ₃) ₂	Rb ₂ SeO ₄ , BeCl ₂
22	BeO	NaOH, CO ₂ , HNO ₃	Ca(NO ₃) ₂ , Na ₂ SiO ₃
23	Ni(NO ₃) ₂	KOH, Fe, Al ₂ O ₃	Rb ₃ PO ₄ , MgBr ₂
24	CuSO ₄	NaOH, Mg, H ₃ PO ₄	Na ₂ SO ₄ , Fe(NO ₂) ₃
25	Be(OH) ₂	KOH, H ₂ O, H ₂ CO ₃	Rb ₂ SnO ₃ , MnBr ₂

2.3.2. За даними вашого варіанта зробити такі вправи:

- вказати гідроксиди, відповідні наведеним оксидам (граф 2 табл. 2.3), або оксиди, відповідні наведеним гідроксидам (граф 3 табл. 2.3);
- скласти рівняння реакцій, які характеризують хімічні властивості та способи одержання речовин, що наведені у графі 4 табл. 2.3;
- визначити, до яких класів неорганічних речовин належать сполуки, наведені у графі 5 табл. 2.3.

Таблиця 2.3 – Варіанти завдань

Варіант	Оксиди	Гідроксиди	Формули речовин	Формули речовин
1	2	3	4	5
1	Na ₂ O, N ₂ O ₃ , ZnO	?	NaOH, CuSO ₄	N ₂ O ₃ , H ₂ SO ₄ , K ₂ CO ₃
2	?	Fe(OH) ₃ , HClO ₄ , FrOH	H ₂ SO ₃ , Na ₂ CO ₃	Tl ₂ O, AlCl ₃ , H ₃ PO ₄

Продовження таблиці 2.3

1	2	3	4	5
3	MgO, SiO ₂ , MnO ₂	?	Al(OH) ₃ , H ₂ SO ₄	HNO ₃ , NiO, Ba ₃ (PO ₄) ₂
4	?	AgOH, HNO ₃ , Al(OH) ₃	HNO ₂ , Ca(OH) ₂	Cr ₂ (SO ₄) ₃ , HCl, BaO
5	N ₂ O ₅ , CoO, In ₂ O ₃	?	Cr ₂ (SO ₄) ₃ , KOH	Rb ₂ O, CuSO ₄ , H ₂ SeO ₄
6	?	FrOH, HBrO ₃ , Ga(OH) ₃	Ba(OH) ₂ , K ₂ SO ₃	Fe ₂ O ₃ , HClO, Na ₂ SO ₃
7	CdO, SO ₃ , Au ₂ O ₃	?	Ni(OH) ₂ , H ₃ PO ₄	H ₂ SiO ₃ , K ₃ PO ₄ , CuO
8	?	Bi(OH) ₃ , H ₂ SeO ₄ , TiOH	Zn(NO ₃) ₂ , AlCl ₃	Ni(NO ₃) ₂ , H ₃ PO ₃ , TiO ₂
9	FeO, WO ₃ , Cl ₂ O ₇	?	K ₂ S, Gr(OH) ₃	Ag ₂ O, Na ₂ HPO ₄ , HBr
10	?	NaOH, HNO ₂ , Mn(OH) ₄	HCl, CaO	H ₃ AsO ₃ , Cr ₂ O ₃ , LiNO ₂
11	K ₂ O, CO ₂ , Cr ₂ O ₃	?	SO ₂ , Cu(OH) ₂	Ti(OH) ₄ , ZnO, H ₂ WO ₄
12	?	Be(OH) ₂ , HClO ₃ , Ti(OH) ₄	ZnSO ₄ , H ₂ S	HClO ₂ , K ₂ SiO ₃ , PbO ₂
13	CuO, SeO ₃ , MoO ₃	?	BaCl ₂ , Na ₂ O	MgO, Al ₂ (SO ₄) ₃ , HIO ₃
14	?	Fe(OH) ₂ , H ₃ PO ₄ , Gr(OH) ₃	LiOH, H ₂ SiO ₃	H ₂ SO ₃ , Tl ₂ O ₃ , Li ₂ CO ₃
15	Rb ₂ O, P ₂ O ₅ , Ga ₂ O ₃	?	Al ₂ O ₃ , HBrO ₃	Cr(NO ₃) ₃ , HNO ₂ , SnO ₂
16	?	Tl(OH) ₃ , H ₃ AsO ₄ , CsOH	Pb(OH) ₂ , MgCl ₂	Li ₂ O, H ₃ AsO ₄ , NaNO ₂
17	Ag ₂ O, As ₂ O ₃ , TiO ₂	?	H ₂ Se, BaO	H ₂ CO ₃ , BeSO ₃ , Mn ₂ O ₃
18	?	Ni(OH) ₂ , H ₃ PO ₃ , AuOH	SiO ₂ , Co(OH) ₂	Ti(NO ₃) ₄ , CdO, H ₂ SO ₃
19	BaO, P ₂ O ₃ , SnO ₂	?	HBr, Fe(OH) ₃	Cl ₂ O ₇ , K ₂ S, HMnO ₄
20	?	RbOH, H ₂ WO ₄ , Mn(OH) ₄	Zn(OH) ₂ , P ₂ O ₅	Ni(OH) ₂ , N ₂ O ₃ , H ₂ CO ₃

Закінчення таблиці 2.3

1	2	3	4	5
21	Tl ₂ O, SO ₂ , BeO	?	HgCl ₂ , Mn(OH) ₂	Cd(OH) ₂ , CuSO ₄ , SO ₂
22	?	TlOH, H ₂ MoO ₄ , Sb(OH) ₃	H ₂ SO ₃ , K ₂ SiO ₃	HI, Fe ₂ (SO ₄) ₃ , Mn ₂ O ₇
23	Li ₂ O, As ₂ O ₅ , PbO	?	Mg(OH) ₂ , Cr ₂ O ₃	SO ₃ , H ₃ AsO ₃ , BaSiO ₃
24	?	Au(OH) ₃ , H ₃ AsO ₃ , HClO	Li ₂ O, Al(NO ₃) ₃	H ₂ SeO ₄ , Al ₂ O ₃ , LiNO ₂
25	NiO, SeO ₂ , Al ₂ O ₃	?	Gr(OH) ₃ , H ₂ CO ₃	KNO ₂ , Pd(OH) ₂ , P ₂ O ₅

2.3.3. Скласти рівняння хімічних реакцій, що відповідають ланцюгам перетворень, наведеним у вашому варіанті

Таблиця 2.4 – Варіанти завдань

Варіант	Здійснити перетворення
1	Fe ₂ O ₃ → ? → Fe(OH) ₃ → Fe ₂ (SO ₄) ₃ → ? → [Fe(OH) ₂] ₂ SO ₄
2	Mg(NO ₃) ₂ → ? → MgSO ₄ → Mg(OH) ₂ → MgO
3	H ₃ PO ₄ → ? → K ₂ HPO ₄ → K ₃ PO ₄ → ? → KHSO ₄
4	Cu → ? → Cu → CuCl ₂ → ? → Cu(OH) ₂
5	P → ? → KH ₂ PO ₄ → K ₃ PO ₄ → ? → H ₃ PO ₄
6	H ₃ PO ₄ → ? → K ₂ HPO ₄ → K ₃ PO ₄ → ? → KHSO ₄
7	N ₂ → ? → (NH ₄) ₃ PO ₄ → H ₃ PO ₄ → ? → Ca ₃ (PO ₄) ₂
8	FeSO ₄ → ? → Fe(OH) ₃ → Fe ₂ (SO ₄) ₃ → ? → Fe ₂ (SO ₄) ₃
9	N ₂ → ? → (NH ₄) ₂ SO ₄ → NH ₄ NO ₃ → ? → NO
10	Al → ? → Na[Al(OH) ₄] → Al(NO ₃) ₃ → ? → Al
11	FeSO ₄ → ? → Fe(OH) ₃ → Fe ₂ (SO ₄) ₃ → ? → Fe ₂ (SO ₄) ₃
12	H ₂ SO ₄ → ? → KHSO ₃ → K ₂ SO ₃ → ? → O ₂
13	Fe → ? → Fe(HSO ₄) ₂ → Fe(OH) ₂ → ? → Fe ₂ O ₃
14	Ca → ? → CaOHCl → CaCl ₂ → ? → CaCO ₃
15	K → ? → K ₃ [Al(OH) ₆] → K ₂ SO ₄ → ? → K
16	Na → ? → NaHSO ₄ → Na ₂ SO ₄ → ? → Na

Продовження таблиці 2.4

17	$S \rightarrow ? \rightarrow SO_2 \rightarrow S \rightarrow ? \rightarrow S$
18	$Zn \rightarrow ? \rightarrow Zn \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4] \rightarrow ? \rightarrow Zn(NO_3)_2$
19	$O_2 \rightarrow ? \rightarrow O_2 \rightarrow Na \rightarrow ? \rightarrow HNO_3$
20	$Na \rightarrow ? \rightarrow NaHSO_4 \rightarrow Na_2SO_4 \rightarrow ? \rightarrow Na$
21	$C \rightarrow ? \rightarrow CO \rightarrow H_2 \rightarrow ? \rightarrow CO$
22	$Si \rightarrow ? \rightarrow H_2SiO_3 \rightarrow K_2CO_3 \rightarrow ? \rightarrow SiO_2$
23	$Sn \rightarrow SnSO_4 \rightarrow SnCl_2 \rightarrow Sn(NO_3)_2 \rightarrow SnO \rightarrow ?$
24	$Pb \rightarrow PbO \rightarrow Pb(NO_3)_2 \rightarrow Pb(OH)_2 \rightarrow Pb(CH_3COO)_2$
25	$C \rightarrow CO \rightarrow CO_2 \rightarrow NaHCO_3 \rightarrow H_2O \rightarrow NaOH$

2.3.4. Розв'язати задачі:

Варіант 1

1. Під час дії розведеної сульфатної кислоти на суміш порошку металевого Цинку і його оксиду масою 15,6 г виділився водень об'ємом 2,24 л (н. у.) Яка маса кислоти вступила в реакцію?

2. У розчин аргентум нітрат занурена пластинка з Ніколю, через деякий час її маса зросла на 2,19 г. Яка маса срібла відновилася на поверхні пластинки?

Варіант 2

1. На порошкоподібну суміш Магнію і його оксиду масою 20 г подіяли оцтовою кислотою. Яка масова частка (%) оксиду в порошку, якщо при цьому виділився водень об'ємом 16 л (н. у.)?

2. Яка сполука та маса солі, що утворилася при обробці барій оксиду масою 48 г, сульфур(IV) оксидом об'ємом 10,08 л (н. у.)?

Варіант 3

1. Яка кількість речовини натрій гідроксиду необхідна для переведення шляхом сплавки хром(III) оксиду масою 3,04 г у сіль?

2. Яка масова частка (%) калій гідроксиду в його розчині, якщо останній масою 120 г здатний розчинити Цинк масою 19,5 г?

Варіант 4

1. Яке співвідношення числа моль Цинку, що не окислився, і його оксиду, що утворився, якщо при нагріванні порошкоподібного Цинку його маса зросла на 8,7 %?

2. З 11,073 л води прореагував кальцій оксид масою 84 г. Яка масова частка (%) продукту, що утворився в розчині?

Варіант 5

1. Яка маса купрум(II) оксиду розчиниться в сульфатній(VI) кислоті, узятій об'ємом 195,4 мл, $\rho = 1,057$ г/мл і $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 12$ %?

2. Яка масова частка гідрогенхлоридної кислоти в розчині, якщо для розчинення магній оксиду масою 8 г, цього розчину треба було взяти об'ємом 131,1 мл $\rho = 1,068$ г/мл?

Варіант 6

1. Яка буде масова частка ферум(III) хлориду у розчині, якщо ферум(III) оксид масою 24 г розчинити в сульфатній(VI) кислоті, узятій об'ємом 120 мл $\rho = 1,108$ г/мл і $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 22$ %?

2. Через розчин калій гідроксид об'ємом 89,36 мл $\rho = 1,119$ г/мл пропустили сульфур(IV) оксид об'ємом 2,8 л (н. у.), при цьому утворилася сіль. Яка масова частка (%) вихідного розчину КОН?

Варіант 7

1. При термічному розкладанні суміші цинк карбонат і цинк гідроксид масою 32,2 г утворився цинк оксид масою 24,3 г. Яка масова частка (%) цинк карбонату у вихідній суміші?

2. Розчин масою 80 г, що містить натрій карбонат і натрій сульфід із загальною сумою масових часток 3,06 %, прореагував з розчином гідрогенхлоридної кислоти масою 100 г й $\omega(\text{HCl}) = 7,3$ %. Яка масова частка (%) натрій сульфиду у вихідному розчині?

Варіант 8

1. Яка маса солі Цинку утвориться при обробці розчину цинк сульфату об'ємом 48,7 мл, $\rho = 1,232$ г/мл й $\omega(\text{ZnSO}_4) = 20$ % розчином калій гідроксиду?

2. Яка масова частка продукту реакції, що утвориться при взаємодії з розчином гідрогенхлоридної кислоти об'ємом 40 мл, $\rho = 1,170$ г/мл й $\omega(\text{HCl}) = 24\%$ надлишку амоніаку?

Варіант 9

1. Який об'єм сірководню при температурі 27°C й тиску 125202 Па утвориться при дії гідрогенхлоридної кислоти, узятій в надлишку, на ферум(II) сульфід масою 8,8 кг, з масовою часткою домішок 4,4 %?

2. Яка масова частка розчину сульфатної(VI) кислоти, якщо при його взаємодії об'ємом 40 мл ($\rho = 1,095$ г/мл) з розчинною сіллю Барію утворився осад масою 10 г, причому масова частка виходу становила 98 %?

Варіант 10

1. Який об'єм карбон (IV) оксиду утворився від дії на магній карбонат масою 22 г (з масовою часткою домішок 6 %) з розчином сульфатної(VI) кислоти, узятій об'ємом 30 мл $\rho = 1,080$ г/мл й $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 12\%$, якщо реакцію проводили при температурі 17°C й тиску 99250 Па?

2. Яка масова частка продукту реакції, що утвориться при взаємодії з розчином гідрогенхлоридної кислоти об'ємом 140 мл, $\rho = 1,11$ г/мл й $\omega(\text{HCl}) = 34\%$ надлишку амоніаку?

Варіант 11

1. Яка масова частка (%) речовини в розчині, якщо до розчину магній хлориду об'ємом 75,89 мл, $\rho = 1,065$ г/мл й $\omega(\text{MgCl}_2) = 8\%$ долили розчин калій фосфату об'ємом 59,21 мл, $\rho = 1,108$ г/мл й $\omega(\text{K}_3\text{PO}_4) = 10\%$?

2. Яка масова частка (%) кальцій карбонату у вапняку масою 250 г, якщо при його сплавці з силіцій(VI) оксидом виділився карбон(II) оксид об'ємом 33,24 л, замірюваний при температурі 27°C і тиску 150 000 Па?

Варіант 12

1. Який об'єм Хлору, взятий у надлишку, прореагував при температурі 527°C й тиску 11750 Па із Залізом, якщо при цьому було отримано 31,2 г продуктів реакції, причому масова частка втрат речовини (%) становила 4 %?

2. Яка маса аргентум нітрату вступила в реакцію з мідною пластинкою масою 16 г, якщо її маса після закінчення реакції дорівнює 35 г?

Варіант 13

1. Яку масу кадмій пентагідратсульфату можна одержати обережним випарюванням розчину, що утворився при зануренні пластинки Кадмію в розчин купрум(II) пентагідратсульфату, якщо її маса зменшиться на 12 г?

2. Який об'єм розчину натрій гідроксиду з $\rho = 1,153$ г/мл й $\omega(\text{NaOH}) = 14\%$ необхідний для розчинення хром(III) оксиду кількістю речовини 0,04 моль, якщо масова частка виходу продукту реакції, що утвориться 95 %?

Варіант 14

1. Як зміниться маса кадмієвої пластини, якщо в розчині, приготовленому з купрум(II) дигідрату масою 5 г були повністю відновлені Станум і Купрум?

2. Який об'єм розчину з $\omega(\text{KOH}) = 12\%$, $\rho = 1,100$ г/мл необхідно витратити на її взаємодію із сумішшю алюміній гідроксиду й магній гідроксиду, взятих у співвідношенні 3:2?

Варіант 15

1. До розчину магній пентагідрату об'ємом 541 моль, $\rho = 1,089$ г/мл долили розчин калій карбонату. Маса осаду, що випав, після його прожарювання при високій температурі склала 20 мг. Яка молекулярна концентрація магній гентагідратасульфату якщо $\omega(\text{KOH}) = 12\%$?

2. Загальна маса H_2SO_4 і KOH , що втримуються в їх розчинах перед зливанням, дорівнювала 66,15 г. Після зливання утворилася суміш нормальної й середньої солі масою 57,22 г. Яка маса калій гідроксиду в його вихідному розчині?

Варіант 16

1. При термічному розкладанні суміші цинк карбонат і цинк гідроксид масою 32,2 г утворився цинк оксид масою 24,3 г. Яка масова частка (%) цинк карбонату у вихідній суміші?

2. Яка формула невідомої речовини, якщо при її прожарюванні масою 200,7 г, що містить інертні домішки з масовою часткою 5 %, з вуглецем (коксом) одержали карбон(II) оксид об'ємом 35,84 л (н. у.) і металевий Плюмбум масою 165,6 г?

Варіант 17

1. Яка масова частка (%) солі, що утворилася, якщо через розчин NaOH об'ємом 100,7 мл, $\rho = 1,370$ г/мл з $\omega(\text{NaOH}) = 34$ % пропустили карбон(IV) оксид об'ємом 14 л (н. у.)?

2. Яка основність кислоти, якщо на її нейтралізацію кількістю речовини 0,15 моль витратили розчин калій гідроксид об'ємом 120,2 мл з $\omega(\text{KOH}) = 26$ %, $\rho = 1,240$ г/мл?

Варіант 18

1. Яка основність кислоти, якщо на її нейтралізацію кількістю речовини 0,45 моль витратили розчин Кальцій гідроксиду об'ємом 544 мл $\omega(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 6,36$ %, $\rho = 1,039$ г/мл?

2. Яка маса суміші оксидів, узятої об'ємом 1 л (н. у.), якщо для утворення використали суміш об'ємів (н. у.) сульфур(IV) оксиду і чотири об'єми (н. у.) карбон(IV) оксиду?

Варіант 19

1. Яка кислотність основи, якщо на її нейтралізацію кількістю речовини 0,59 моль витратили розчин нітратної(V) кислоти об'ємом 574,35 мл $\omega(\text{HNO}_3) = 16$ %, $\rho = 1,090$ г/мл?

2. Яка маса осаду утвориться при дії на розчин купрум(II) сульфату об'ємом 542 мл (н. у.), $\rho = 1,084$ г/мл і $\omega(\text{CuSO}_4) = 26$ % з розчином натрій гідроксиду об'ємом $\rho = 1,126$ г/мл і $\omega(\text{NaOH}) = 26$ %?

Варіант 20

1. Яка масова частка (%) солі, що утворилася, якщо через розчин NaOH об'ємом 100,7 мл $\rho = 1,370$ г/мл з $\omega(\text{NaOH}) = 34$ % пропустили карбон(IV) оксид об'ємом 14 л (н.у.)?

2. Який об'єм розчину з $\omega(\text{KOH}) = 12 \%$, $\rho = 1,100$ г/мл необхідно витратити на її взаємодію із сумішшю алюміній гідроксиду й магній гідроксиду, узятих у співвідношенні 3:2?

Варіант 21

1. Оксид лужного металу масою 18,6 г розчинили у воді об'ємом 81,2 мл. Яка масова частка речовини, що утворилася при цьому в даному розчині, якщо масова частка металу в оксиді 83 %?

2. Яку масу натрій гідрофосфату необхідно внести в розчин ортофосфатної(V) кислоти об'ємом 22,8 мл з $\omega(\text{H}_3\text{PO}_4) = 24 \%$, й $\rho = 1,140$ г/мл, щоб утворився натрій дигідрофосфат?

Варіант 22

1. На розчинення метал(II) оксиду масою 4,05 г витратили розчин сульфатної(VI) кислоти об'ємом 101 мл з $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5 \%$ й $\rho = 1,031$ г/мл. Оксид якого металу розчинили в кислоті?

2. Яка масова частка Натрію в натрій дигідрофосфаті (%)?

Варіант 23

1. При взаємодії лужного металу масою 1,95 г з водою виділився дигідроген об'ємом 560 мл (н. у.). Яка відносна атомна маса металу?

2. Яка маса солі, що утворилася при взаємодії NaOH масою 10 г з HNO_3 масою 18 г?

Варіант 24

1. Який об'єм дигідрогену виділиться (н. у.) при дії надлишку сульфатної(VI) кислоти на Цинк масою 32,5 г. Масова частка виходу складає 95 %?

2. Визначте масову частку Кальцію в CaCO_3 (%).

Варіант 25

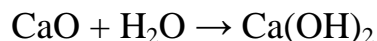
1. Яка масова частка (%) солі, що утворилася, якщо через розчин KOH об'ємом 90,7 мл $\rho = 1,370$ г/мл з $\omega(\text{NaOH}) = 24 \%$ пропустили карбон(IV) оксид об'ємом 11 л (н.у.)?

2. Яка масова частка Фосфору в натрій дигідрофосфаті (%)?

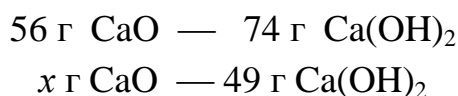
2.4. Розв'язання типових задач

Приклад 1. Яка маса кальцій оксиду потрібна для утворення 49 г кальцій гідроксиду?

Розв'язання. Задача розв'язується на підставі рівняння хімічної реакції



Оскільки 1 моль кальцій оксиду утворює 1 моль кальцій гідроксиду, то, враховуючи молярні маси цих речовин $M(\text{CaO}) = 56$ г/моль, $M(\text{Ca(OH)}_2) = 74$ г/моль, можна скласти пропорцію:



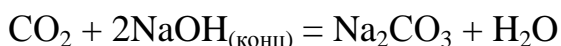
$$\text{Звідси: } x = \frac{56 \cdot 49}{74} = 37,08 \text{ (г)}.$$

Отже, для одержання кальцій гідроксиду масою 49 г необхідно взяти 37,08 г кальцій оксиду.

Приклад 2. Складіть рівняння можливих реакцій взаємодії речовини CO_2 з речовинами, що наведені далі: NaOH , HCl , $\text{Ca(NO}_3)_2$. Переведення середніх солей у кислі або основні та навпаки: PbSO_4 , NaHCO_3 .

Розв'язання.

CO_2 — це кислотний оксид, тому він реагує з лугом $\text{NaOH}_{(\text{конц})}$, з утворенням солі і води, але коли NaOH розведена утворюється кислота сіль.



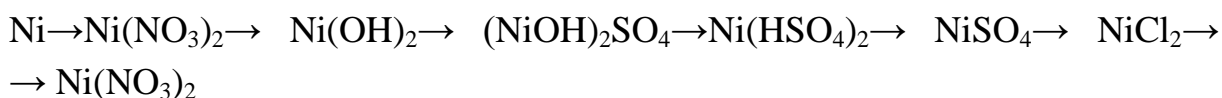
Переведення середньої солі PbSO_4 у кислоту:



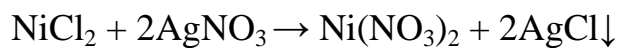
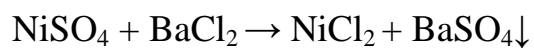
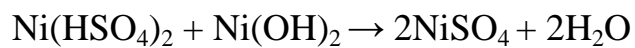
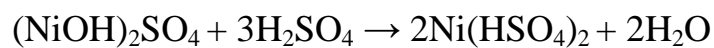
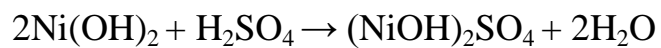
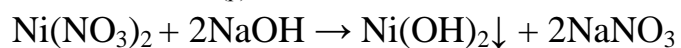
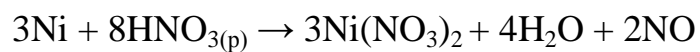
Переведення кислої солі NaHCO_3 у середню:



Приклад 3. Складіть рівняння хімічних реакцій, що відповідають ланцюгу перетворень.



Розв'язання.



3. БУДОВА ЕЛЕКТРОННИХ ОБОЛОНОК АТОМІВ

Квантово-механічна модель атома. Будова багатоелектронних атомів. Періодичний закон та періодична система елементів Д.І. Менделєєва.

3.1. Теоретичні положення

У першій половині XX ст. було закладено основи нової науки – квантової механіки, завданням якої стало вивчення руху і взаємодії об'єктів мікросвіту: фотонів, електронів, атомів, молекул. Квантова механіка ґрунтується на таких принципах:

- 1) квантування енергії Планка;
- 2) подвійності властивостей (корпускулярно-хвильовий дуалізм) рушійних об'єктів де Бройля;
- 3) невизначеності Гейзенберга;
- 4) хвильового рівняння Шредингера.

Ще в 1900 р. при вивченні деяких особливостей спектрів М. Планк ввів такі припущення:

а) променева енергія випромінюється і поглинається не безперервно, а дискретно, тобто певними порціями (квантами). У 1905 р. за пропозицією А. Ейнштейна квант було названо фотоном;

б) фотон є одночасно і частинкою, і хвилею. Але фотон від частинки відрізняється неможливістю точно визначити його положення, як неможливо точно визначити положення хвилі, а від хвилі відрізняється неможливістю ділитися на частини (півхвилі). Таким чином, фотон має подвійні властивості (дуалізм).

Розвиваючи ці положення, Луї де Бройль (1892 р.) вперше висловив думку про те, що не тільки фотон має дуалізм властивостей, а й усі об'єкти, що рухаються, в тому числі і електрон. І запропонував рівняння, яке дає змогу оцінити корпускулярні властивості такого об'єкта.

$$\lambda = \frac{h}{mV}, \quad (3.1)$$

де λ – довжина хвилі де Бройля; h – стала Планка; m – маса об'єкта; V – швидкість об'єкта.

Щодо електрона маємо: $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31}$ кг; $h = 6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж/с;
 $V_e = 2,187 \cdot 10^6$ м/с.

Тобто

$$\lambda_e = \frac{6,6 \cdot 10^{-34}}{9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 2,187 \cdot 10^6} = 0,332 \cdot 10^{-9} \text{ м.}$$

Порівняння хвильових (λ_e) і корпускулярних (m_e) властивостей електрона: $\lambda_e/m_e = \frac{0,332 \cdot 10^{-9}}{9,1 \cdot 10^{-31}} = 3,7 \cdot 10^{20}$ свідчить про значну (до 20 порядків)

перевагу хвильових властивостей над корпускулярними. Отже, точно визначити місце перебування електрона в атомному просторі неможливо. Іншими словами, місце знаходження електрона в атомі в будь-який момент часу є невизначеним. Ця невизначеність математично описується співвідношенням Гейзенберга:

$$\Delta X_e \cdot \Delta V_e \geq \frac{\hbar}{m_e}, \quad (3.2)$$

де $\hbar = \frac{h}{2\pi}$; ΔX_e – похибка у визначенні координат електрона; ΔV_e – похибка у визначенні швидкості електрона.

Припустимо, що похибка у визначенні швидкості електрона прагне до нуля. Тоді із (3.2) випливає, що ΔX_e прямує до нескінченності:

$$\Delta X_e = \frac{\hbar}{m_e \cdot V_e}. \quad (3.3)$$

Іншими словами, точно визначити координати електрона неможливо. Це підтверджує принцип невизначеності Гейзенберга: неможливо одночасно точно визначити швидкість електрона і його координати.

Оскільки місце знаходження електрона в атомі не визначене, можна говорити лише про ймовірність перебування електрона в тій чи іншій точці атомного простору. Цю ймовірність визначають за допомогою хвильового рівняння Шредінгера:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} + \frac{8\pi^2m_e}{h^2} (E - U) \psi = 0, \quad (3.4)$$

де m_e – маса електрона; A – стала Планка; E – повна енергія електрона; U – потенціальна енергія електрона; ψ – хвильова функція.

У скороченій формі хвильове рівняння Шредингера записується так:

$$H\psi = E\psi, \quad (3.5)$$

де H – оператор Гамильтона – сукупність математичних дій над функцією ψ .

Розв'язати рівняння Шредингера – це знайти значення функції ψ , квадрат якої є ймовірністю перебування електрона у даній точці атомного простору, а $\psi^2 \Delta V$ – ймовірність перебування електрона в елементарному об'ємі ΔV .

Для опису положення електрона в атомі в квантовій механіці застосовують уявлення про електронну хмару, густина відповідних ділянок якої пропорційна ймовірності перебування там електрона. Електрон нібито розмазаний навколо ядра по сфері певного радіуса.

Максимальна електронна густина відповідає найбільшій ймовірності перебування електрона, тобто визначається величиною ψ^2 .

Простір навколо ядра, в якому перебування електрона є найбільш ймовірним, називається орбіталлю. За допомогою трьох квантових чисел: n – головного, l – орбітального (побічного), m – магнітного, значення яких впливає із розв'язання рівняння Шредингера, можна вказати найбільш ймовірну «адресу» перебування електрона в атомі, тобто описати його орбіталь.

Головне квантове число характеризує загальну енергію електрона і розмір електронної хмари. Для атома в нормальному стані n набуває значень цілих чисел від 1 до 7. Для атома у збудженому стані n може набирати значення від одиниці до нескінченності. Електрони, які характеризуються одним і тим самим значенням n , об'єднують в один енергетичний рівень. Для позначення енергетичних рівнів атома, які відповідають різним значенням n , використовують латинські літери.

Головне квантове число...	1	2	3	4	5	6	7
Енергетичний рівень...	K	L	M	N	O	P	S

Електрони, що перебувають на одному і тому самому енергетичному рівні, можуть відрізнятися один від одного за енергією зв'язку з

ядром тому, що вони екрануються від ядра електронами, які розміщені найближче до ядра.

Квантове число, яке характеризує різну енергію електронів одного рівня, називається побічним (орбітальним або азимутальним) квантовим числом (l). Електрони, що характеризуються одним й тим самим значенням l , об'єднуються в один енергетичний підрівень. Орбітальне (побічне) квантове число l набуває значень від 0 до $(n - 1)$, тобто всього n значень. Крім цифрових значень, l має і літерні.

Побічне квантове число ...0 1 2 3 4

Енергетичний рівень... s p d f g

Орбітальне квантове число характеризує також форму електронної хмари. При $l = 0$ електронна хмара має форму кулі.

Обчислення ймовірності перебування електрона в атомі показало, що в першому наближенні електронна хмара описується різними об'ємними геометричними фігурами.

Таке уявлення про стан електрона чисто математичне. Проте це виявляється надто зручно, оскільки передає особливості поведінки електронів в атомах і молекулах. При $l = 1$ електронна хмара має форму об'ємної вісімки або гантелі, при $l = 2$ – форму схрещених гантелей, при $l = 3$ – форма хмари ще більше ускладнюється.

Магнітне квантове число позначають літерою m , воно характеризує орієнтацію електронної хмари в атомному просторі. Наприклад, p -електронна хмара може бути орієнтована в трьох різних напрямках: уздовж осей x , y , z (рис. 3.1).

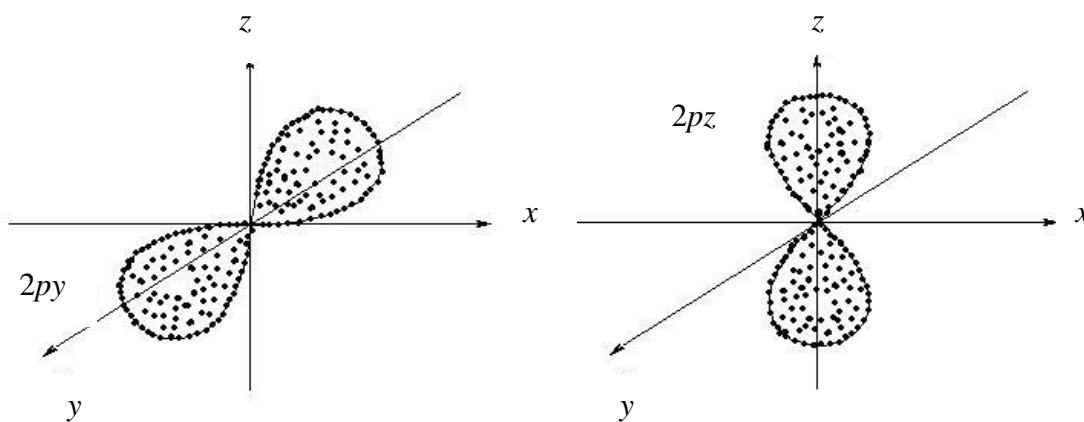


Рисунок 3.1 – Можливі напрями у атомному просторі p -електронних хмар

Магнітне квантове число набуває значень всіх цілих чисел від (-1) до $+1$, у тому числі нуль, тобто всього $2l + 1$ значень. Наприклад, для $l = 2$, m набирає такі значення: $-2, -1, 0, 1, 2$, тобто всього 5 значень.

Єдине з чотирьох квантових чисел, яке оцінює електрон як частинку, називають спіновим. Воно позначається буквою s або m_s і може набирати значень $(+\frac{1}{2})$ і $(-\frac{1}{2})$, тобто для кожного m , m_s матиме не більше двох значень. Спін електрона характеризує обертання його навколо своєї осі. Вважають, що електрон обертається навколо своєї осі у двох напрямках: за годинниковою стрілкою, тоді $m_s = -\frac{1}{2}$, і проти годинникової стрілки, тоді $m_s = +\frac{1}{2}$.

Електрони з $m_s = +\frac{1}{2}$ умовно позначають \uparrow , а електрони з $m_s = -\frac{1}{2}$ позначають \downarrow .

Між чотирма квантовими числами існує визначений взаємозв'язок, суттєвість якого відображає табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Взаємозв'язок між квантовими числами

Квант. число	Значення квантового числа													
n	1	2				3								
l	0	0	1			0	1			2				
m	0	0	-1	0	1	0	-1	0	1	-2	-1	0	1	2
m_s	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$
	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$

Максимальну кількість електронів (N) на рівні n визначають так:

$$N_{(\text{рівня})} = 2n^2, \quad (3.6)$$

де n – головне квантове число.

Враховуючи (3.6), доходимо висновку, що на першому рівні не може бути більше двох електронів, на другому – восьми, на третьому –

18, на четвертому – 32. Нині не відомі елементи, атоми яких містили б на енергетичному рівні понад 32 електрони.

Максимальну кількість електронів, які перебувають на одній орбіталі, можна обчислити, виходячи з принципу заборони Паулі: «в атомі не може бути навіть двох електронів з однаковими значеннями всіх чотирьох квантових чисел». Наприклад, два електрони, які перебувають на одній орбіталі, можуть характеризуватись одним і тим самим значенням n , l , m , а відрізнятися значеннями m_s .

Максимальну кількість електронів на підрівні визначають за формулою $N_{\text{підрівня}} = 2(2l + 1)$, де l – побічне квантове число.

З цієї формули випливає, що на s -підрівні не може бути більше двох електронів, на p – більше 6, на d – більше 10, на f – більше 14.

Графічно-енергетичні підрівні зображають у вигляді прямокутників, розділених на відповідне число квадратів. Останні називають квантовими комірками, або енергетичним станом, або орбіталями. Число орбіталей на рівні обчислюють як n^2 , а на підрівні – $(2l + 1)$. З наведених формул видно, що кількість орбіталей у 2 рази менша за максимально можливу кількість електронів на рівні або підрівні. Виходячи із наведеного:

s -підрівень зображують □ або –;

p -підрівень □□□ або – – –;

d -підрівень □□□□□ або – – – – –;

f -підрівень □□□□□□□ або – – – – – – –.

Порядок заповнення електронами орбіталей описується правилом Гунда (*Hund*): електрони заповнюють орбіталі таким чином, що їх сумарний спін за абсолютним значенням буде максимальним.

Наприклад, заповнення трьох орбіталей p -підрівня трьома електронами згідно з правилом Гунда може бути: $\uparrow \uparrow \uparrow$ або $\downarrow \downarrow \downarrow$. І в тому, і в іншому випадку сумарний спін за абсолютним значенням дорівнює 1,5. При інших варіантах заповнення орбіталей ($\uparrow \downarrow \uparrow$ або $\downarrow \uparrow \downarrow$) сумарний спін за абсолютним значенням буде меншим 1,5; і тому такий порядок заповнення не реалізується.

З правила Гунда випливає, що спочатку електрони з однаковими значеннями m_s займають усі вільні орбіталі, а потім розміщуються попарно (за

рахунок підселення електронів з протилежними значеннями спіну). Енергетичні рівні й підрівні, які містять максимально допустиму кількість електронів, називаються *замкненими*.

Розподіл електронів за енергетичними рівнями і підрівнями називають *електронною конфігурацією*, її описують електронними формулами. При складанні останніх великою цифрою вказують значення n – головного квантового числа, потім літерами s, p, d, f – значення l . Зверху над літерою, у вигляді степеня, вказують кількість електронів на підрівні. Наприклад, запис $3p^4$ означає, що на s -підрівні третього енергетичного рівня перебуває чотири електрони.

Енергетичні рівні і підрівні заповнюються електронами згідно з принципом найменшої енергії: кожен електрон в атомі прагне зайняти енергетичний рівень або підрівень з найнижчою енергією, який характеризується найбільшою енергією зв'язку електрона з ядром. Виходячи з принципу найменшої енергії, складемо ряд послідовного збільшення енергії електронів на різних рівнях і підрівнях атомів елементів періодичної системи:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p.$$

Позначення $2s < 2p$ і т. п. означає, що енергія електрона, який перебуває на $2p$ підрівні, вища, ніж у електрона на $2s$ -підрівні. Тому електрони, відповідно до принципу найменшої енергії, прагнуть зайняти в першу чергу $2s$ -підрівень. Як видно з наведеного ряду, атомні орбіталі заповнюються електронами в порядку послідовності збільшення сум чисел $(n + l)$ (перше правило Клечковського).

При однакових значеннях суми чисел $(n + l)$ атомні орбіталі заповнюються електронами в порядку послідовного зростання головного квантового числа n (друге правило Клечковського).

Порівняння порядку заповнення електронами енергетичних рівнів і порядку запису електронної формули свідчить про відсутність можливого збігу між ними (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 – Порядок заповнення електронами енергетичних рівнів

Номер рівня (періоду)	Порядок заповнення рівня	Порядок запису електронної формули
1	1s	1s
2	2s 2p	2s 2p
3	3s 3p	3s 3p
4	4s 3d 4p	4s 4p 4d 4f
5	5s 4d 5p	5s 5p 5d 5f
6	6s 4f 5d 6p	6s 6p 6d 6f
7	7s 5f 6d 7p	7s 7p 7d 7f

Як видно з цієї таблиці, в електронних формулах прийнято спочатку послідовно записувати повністю стан з одним значенням n , а потім уже переходити до стану з більш високим його значенням.

Порядок запису збігається з порядком заповнення енергетичних під-рівнів тільки для перших 18 елементів.

Залежно від назви останнього підрівня, який заповнюється електронами, всі елементи поділяються на чотири типи: s -, p -, d -, f -елементи.

У s -елементів валентними є ns -електрони, у p -елементів ns - і np -електрони, у d -елементів – ns -, $(n - 1)$ d -електрони. Як показав аналіз, в атомах d -елементів спостерігається самодовільне переміщення електронів з ns -підрівня на $(n - 1)d$ -підрівень, таке явище називають «проскоком» або «провалом» електрона, що пов'язано з прагненням атома мати енергетично стійку електронну структуру. Цій структурі відповідають повністю або рівно наполовину заповнені електронами енергетичні підрівні. Так, для атома Cr спостерігається процес, коли електрон з $4s$ -підрівня переходить на $3d$, в результаті якого атом набуває структуру з рівно наполовину заповненими $3d$ -підрівнями. Для атома також спостерігається «проскок» одного електрона з $4s$ на $3d$ -підрівень, в результаті чого атом Cu набуває електронної структури з повністю заповненим $3d$ -підрівнем.

Подібне явище спостерігається також для атомів таких d -елементів, як Ag, Au, Pt, Mo, Nb, Rh, Pd, а також для атомів деяких f -елементів.

3.2. Запитання для самоконтролю

1. Що вивчає квантова механіка?
2. На чому ґрунтується принцип квантування енергії Планка?
3. У чому сутність корпускулярно-хвильового дуалізму властивостей об'єктів, що рухаються?
4. Яка математична суть принципу невизначеності Гейзенберга?
5. У чому сутність хвильового рівняння Шредингера?
6. Як з огляду на квантову механіку пояснити положення електрона в атомі?
7. Що таке атомна орбіталь?
8. Як можна визначити найбільш ймовірне місцезнаходження електрона?
9. Що характеризує головне квантове число n і які значення воно набирає?
10. Що характеризує побічне (орбітальне, азимутальне) квантове число і які значення воно набирає?
11. Що характеризує магнітне квантове число і як його визначити?
12. Яке квантове число характеризує електрон як частинку, як воно позначається і які значення набирає?
13. У чому суть комбінаторики (взаємозв'язку) квантових чисел і як це можна описати?
14. Який принцип дозволяє визначити максимальну кількість електронів на одній атомній орбіталі і як він формулюється?
15. За якими формулами визначають кількість електронів на рівні, підрівні?
16. Як графічно зображають енергетичні підрівні?
17. За допомогою якого правила можна визначити порядок заповнення електронами вільних орбіталей і в чому його сутність?
18. Що таке електронна конфігурація атома і як вона описується?
19. Згідно з яким принципом заповнюються електронами енергетичні рівні і підрівні?
20. Чому заповнення електронами d -підрівнів іде із запізненням в один період, а f -підрівнів – у два періоди?

21. Які електрони називають електронами з паралельними і які з антипаралельними спінами?

22. За допомогою яких прав визначають порядок заповнення електронами атомних орбіталей?

23. Чи завжди порядок запису електронної формули збігається з порядком заповнення електронами енергетичних підрівнів?

24. Які енергетичні рівні і підрівні називають замкненими?

3.3. Індивідуальні завдання за темою: «Будова електронних оболонок атомів»

3.3.1. Визначити невідомі значення і виявити, яким співвідношенням описуються хвильові і корпускулярні властивості даного об'єкта (табл. 3.3)

Таблиця 3.3 – Варіанти завдань

Варіант	Маса об'єкта m , кг	Швидкість об'єкта v , м/с	Довжина хвилі λ , м	λ/m
1	2	3	4	5
1	$2 \cdot 10^{-31}$?	10^{-11}	?
2	?	$3 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 10^{-30}$?
3	5	25	?	?
4	10^{-3}	5000	?	?
5	?	20	5	?
6	1000	6	?	?
7	$9 \cdot 10^{-20}$?	10^{-9}	?
8	0,03	30	?	?
9	?	1000	0,05	?
10	70	$7 \cdot 10^6$?	?
11	$7 \cdot 10^{-7}$	11000	?	?
12	400	?	0,002	?
13	$8 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$?	?

Продовження таблиці 3.3

1	2	3	4	5
14	$3 \cdot 10^{-35}$	$7 \cdot 10^6$?	?
15	8000	70	?	?
16	?	0,08	0,7	?
17	10^{-5}	?	$6 \cdot 10^{-10}$?
18	$3 \cdot 10^{-36}$	$2,7 \cdot 10^{-9}$?	?
19	?	$4 \cdot 10^6$	10^{-3}	?
20	100	?	2	?
21	0,22	2200	?	?
22	?	6000	0,1	?
23	350	100	?	?
24	$9 \cdot 10^{-28}$?	$6 \cdot 10^{-7}$?
25	80	0,05	?	?

3.3.2. Визначити невідомі значення (табл. 3.4) і зробити висновок про можливість одночасного і точного визначення положення й швидкості мікрочастинки

Таблиця 3.4 – Варіанти завдань

Варіант	Невизначеність положення, м	Невизначеність у швидкості, м/с	Маса мікро-об'єкта, кг
1	2	3	4
1	10^{-10}	?	$9,1 \cdot 10^{-31}$
2	0,01	?	$8 \cdot 10^{-27}$
3	?	10^6	$7 \cdot 10^{26}$
4	$5 \cdot 10^{-7}$?	$15 \cdot 10^{-10}$
5	?	$5 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^{-26}$
6	10^{-31}	?	$7 \cdot 10^{-3}$
7	?	$3 \cdot 10^{12}$	10^{-10}
8	$6 \cdot 10^{-9}$?	$6 \cdot 10^{-7}$
9	?	20	$5 \cdot 10^{-12}$
10	0,005	?	$8 \cdot 10^{-20}$

Продовження таблиці 3.4

1	2	3	4
11	?	$30 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^{-11}$
12	10^{-7}	?	$7 \cdot 10^{-9}$
13	?	0,01	$18 \cdot 10^{-20}$
14	10	?	$11 \cdot 10^{-5}$
15	?	1	10^{-31}
16	$3,5 \cdot 10^{-8}$?	$7 \cdot 10^{-25}$
17	?	$5 \cdot 10^{-23}$	$16 \cdot 10^{-15}$
18	0,075	?	$7 \cdot 10^{-25}$
19	?	$4 \cdot 10^{-3}$	$14 \cdot 10^{-28}$
20	$35 \cdot 10^{-7}$?	10^{-20}
21	?	$8 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-16}$
22	$12 \cdot 10^{-5}$?	$9 \cdot 10^{-18}$
23	?	$7 \cdot 10^{-25}$	$12 \cdot 10^{-24}$
24	$2 \cdot 10^{-10}$?	$17 \cdot 10^{-36}$
25	?	0,5	$3 \cdot 10^{-5}$

3.3.3. Скласти електронну і електронно-графічну формули атомів елементів із зазначеними у табл. 3.5 значеннями зарядів атомних ядер. Указати, в яких з наведених елементів повністю або наполовину замкнений енергетичний підрівень, який заповнюється останнім. До якого сімейства – s , p , d , f – належать елементи?

Таблиця 3.5 – Варіанти завдань

Варіант	Заряд атомного ядра	Варіант	Заряд атомного ядра	Варіант	Заряд атомного ядра
1	2	3	4	5	6
1	26, 50, 11	4	37, 25, 18	7	7, 27, 19
2	39, 9, 20	5	38, 25, 5	8	10, 11, 30
3	9, 38, 22	6	4, 21, 17	9	37, 21, 8

Продовження таблиці 3.5

1	2	3	4	5	6
10	14, 4, 21	16	19, 28, 9	22	22, 15, 55
11	10, 11, 24	17	17, 24, 56	23	23, 12, 54
12	12, 36, 22	18	33, 22, 11	24	24, 52, 56
13	14, 19, 25	19	19, 31, 43	25	13, 48, 3
14	34, 4, 26	20	20, 40, 36	26	17, 26, 56
15	43, 32, 12	21	21, 37, 15	27	40, 18, 19

3.3.4. За даними табл. 3.6:

– графа «А» – скласти повні електронні формули елементів, виходячи з будови наведених енергетичних рівнів; навести електронно-графічні формули вказаних рівнів і визначити максимальну кількість валентних електронів у нормальному і збудженому станах;

– графа «Б» – визначити за правилом Клечковського послідовність заповнення електронами орбіталей, які характеризуються однаковою сумою квантових чисел;

– графа «В» – скласти електронну формулу атомів елементів за вказаним ступенем окиснення;

– графа «Г» – визначити, яким квантовим числом відрізняються ефектронни, що перебувають у вказаному стані.

Таблиця 3.6 – Варіанти завдань

Варіант	А		Б	В	Г	
	Електронна конфігурація			Елемент і ступінь окиснення	Електронний стан	
1	2		3	4	5	
1	$5d^2 6s^2$	$4s^2 4p^4$	1	Mn(+2), P(+3)	$2p^2$	$-- \uparrow \uparrow \uparrow$
2	$5s^2 5p^5$	$4d^2 5s^2$	5	Mg(+2), H(-1)	\uparrow	$3s^2$
3	$3d^1 4s^2$	$3d^5 4s^2$	3	I(-1), V(+2)	$1s^1$	$\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$
4	$4s^2 5p^5$	$3d^6 4s^2$	6	Pb(+1), Si(-4)	$\uparrow \uparrow \uparrow$	$4p^4$
5	$5s^2 4p^6$	$3s^2 3p^2$	2	Mg(+2), As(-3)	$2p^4$	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$
6	$2s^1$	$4d^{10} 5s^2$	7	N(+3), S(-2)	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	$4d^4$
7	$3s^2 3p^5$	$2s^2$	4	Pb(+4), Br(-1)	$5f^3$	$- \uparrow - - -$

Продовження таблиці 3.6

1	2	3	4	5
8	$3d^7 4s^2$ $2s^2 2p^4$	8	Ge(+4), Au(+1)	$-\downarrow \downarrow$ $4s^2$
9	$5s^2 5p^6$ $3d^3 4s^2$	7	Sb(+3), N(+3)	$3p^3$ $\downarrow - -$
10	$2s^2 2p^2$ $4d^6 5s^2$	5	Fe(+2), Mn(+7)	\uparrow $5f^1$
11	$2s^2 2p^5$ $3s^1$	3	O(-2), As(+5)	$3s^1$ $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \downarrow$
12	$5s^2 5p^3$ $3d^3 4s^2$	6	Na(+1), Po(+4)	$\uparrow\downarrow$ $7p^6$
13	$6s^2 6p^6$ $4d^2 5s^2$	2	W(+2), Sb(-3)	$3d^7$ $\downarrow - -$
14	$3d^2 4s^2$ $4s^2$	8	F(-1), Cr(+3)	$2p^5$ $- \uparrow \uparrow \uparrow - - -$
15	$4d^5 5s^1$ $5s^2 5p^5$	7	Bi(+3), Fe(+2)	$2s^2$ $\uparrow \uparrow - - -$
16	$2s^2 2p^6$ $3d^1 4s^2$	2	Ti(+4), Se(-2)	\downarrow $4d^4$
17	$5s^2 5p^5$ $4d^1 5s^1$	5	Bi(+3), Cl(-1)	$7s^1$ $\uparrow\downarrow \downarrow \downarrow$
18	$4s^2$ $3d^{10} 4s^1$	6	Be(+2), Fe(+4)	$\downarrow\uparrow \downarrow\uparrow \uparrow$ $6p^3$
19	$5d^1 6s^2$ $3s^2 3p^1$	4	As(-3), Ni(+2)	$3p^6$ $\uparrow \uparrow \uparrow$
20	$5s^2$ $5s^2 5p^2$	3	Al(+3), N(-3)	$\uparrow - -$ $5f^{14}$
21	$5d^{10} 6s^1$ $4s^2 4p^5$	2	Zr(+4), I(-1)	$4d^7$ $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow - -$
22	$3d^2 4s^1$ $6s^1$	6	Rh(+6), Ge(+4)	$\uparrow\downarrow$ $5s^1$
23	$3s^2 3p^4$ $3d^7 4s^2$	5	Se(-2), Mn(+7)	$2p^3$ $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$
24	$2s^2 2p^6$ $6s^2 6p^2$	8	Cs(+1), Si(-4)	\uparrow $7s^2$
25	$3d^8 4s^2$ $6s^2$	3	F(-1), Br(-1)	$4p^5$ $\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$

3.3.5. Визначити за відомим квантовим числом можливі значення інших квантових чисел (табл. 3.7)

Таблиця 3.7 – Варіанти завдань

Варіант	n	l	m	m_s
1	1	?	?	?
2	?	1	?	?
3	?	?	0	?
4	4	?	?	?
5	?	4	?	?
6	?	?	2	?
7	?	0	?	?
8	7	?	?	?

Продовження таблиці 3.7

9	2	?	?	?
10	?	2	?	?
11	?	?	3	?
12	5	?	?	?
13	?	5	?	?
14	?	?	-4	?
15	?	?	3	?
16	?	?	2	?
17	3	?	?	?
18	1	?	?	?
19	?	?	5	?
20	6	?	?	?
21	7	6	?	?
22	?	?	-1	?
23	?	?	4	?
24	?	?	2	?
25	?	?	-5	?

3.4. Розв'язання типових задач

Приклад 1. Визначити довжину хвилі та λ/m і виявити, яким співвідношенням описуються хвильові і корпускулярні властивості даного об'єкта, якщо маса об'єкта $4 \cdot 10^{-15}$ кг і швидкість об'єкта 120 000 м/с.

Розв'язання. Згідно з гіпотезою де Бройля кожному об'єкту, що рухається, нарівні з корпускулярними властивостями притаманні і хвильові. Рівняння де Бройля дозволяє визначити довжину хвилі за відомою масою і швидкістю об'єкта.

Для того щоб визначити, які властивості об'єкта переважають, необхідно обчислити співвідношення величин λ і m .

Об'єкт масою $4 \cdot 10^{-15}$ кг рухається зі швидкістю 120 000 м/с. Значення λ знайдемо за формулою (4.1):

$$\lambda = \frac{6,6 \cdot 10^{-34}}{4 \cdot 10^{-15} \cdot 120000} = 138 \cdot 10^{-26} \text{ м.}$$

Співвідношення $\frac{\lambda}{m} = \frac{138 \cdot 10^{-26}}{4 \cdot 10^{-15}} = \frac{34,5}{10^{11}}$ показує, що величина m набагато більша за λ .

Відповідно у даного об'єкта переважають корпускулярні властивості, тобто він належить до макрооб'єктів і його рух описується законами класичної механіки (законами Ньютона).

Приклад 2. Визначити невизначеність у швидкості (м/с), якщо невизначеність положення дорівнює $4 \cdot 10^{-10}$ м, а маса мікрооб'єкта дорівнює $6 \cdot 10^{-30}$ кг, та зробити висновок про можливість одночасного і точного визначення положення і швидкості мікрочастинки.

Розв'язання. У випадку мікрооб'єктів, у яких хвильові властивості переважають корпускулярні, положення у просторі об'єкта, який рухається, точно визначити неможливо. Ця невизначеність підтверджується математично. Використовуючи співвідношення невизначеності Гейзенберга, обчислимо невизначеність у швидкості мікрооб'єкта масою $6 \cdot 10^{-30}$ кг, невизначеність положення в просторі якого дорівнює $4 \cdot 10^{-10}$ м.

$$\Delta V = \frac{h}{\Delta x \cdot m} = \frac{6,6 \cdot 10^{-34}}{4 \cdot 10^{-10} \cdot 6 \cdot 10^{-30}} = 2,75 \cdot 10^5 \text{ м/с.}$$

Така значна невизначеність, тобто похибка у визначенні швидкості мікрооб'єкта дозволяє зробити висновок про неможливість точного і одночасного визначення його положення і швидкості.

Таким чином, для даного мікрооб'єкта можна говорити лише про ймовірність перебування його у даній області простору.

Приклад 3. Скласти електронну і електронно-графічну формули атомів елементів зі значеннями зарядів атомних ядер 17, 26 і 62. Указати, в яких з наведених елементів повністю або наполовину замкнений енергетичний підрівень, який заповнюється останнім. До якого сімейства – s , p , d , f – належать елементи?

Розв'язання. При складанні електронних формул атомів елементів можна рекомендувати таку послідовність операцій:

1. Визначимо номери періодів періодичної системи Менделєєва, в яких містяться елементи з порядковими номерами 17, 26 і 62. Елемент з

порядковим номером 17 розміщений у третьому періоді, з порядковим номером 26 – у четвертому періоді, а елемент під номером 62 – це лантаноїд, як і лантан, міститься у шостому періоді.

2. Енергетичні рівні схематично зобразимо у вигляді півдуг, присвоюючи їм значення головного квантового числа, в порядку віддалення від ядра (рис. 3.2).

3. Розподілимо електрони (їх кількість дорівнює порядковому номеру елемента) за енергетичними рівнями (півдугами), починаючи з останнього. Для цього визначимо підгрупу, в якій міститься елемент. Якщо це елемент головної підгрупи, то на його зовнішньому енергетичному рівні у нього кількість електронів дорівнює номеру групи, тобто 7. Якщо це елемент побічної підгрупи, то на зовнішньому енергетичному рівні у нього один або два електрони. Ферум і Самарій – елементи побічних підгруп, тобто на зовнішньому енергетичному рівні у них по два електрони (рис. 3.2).

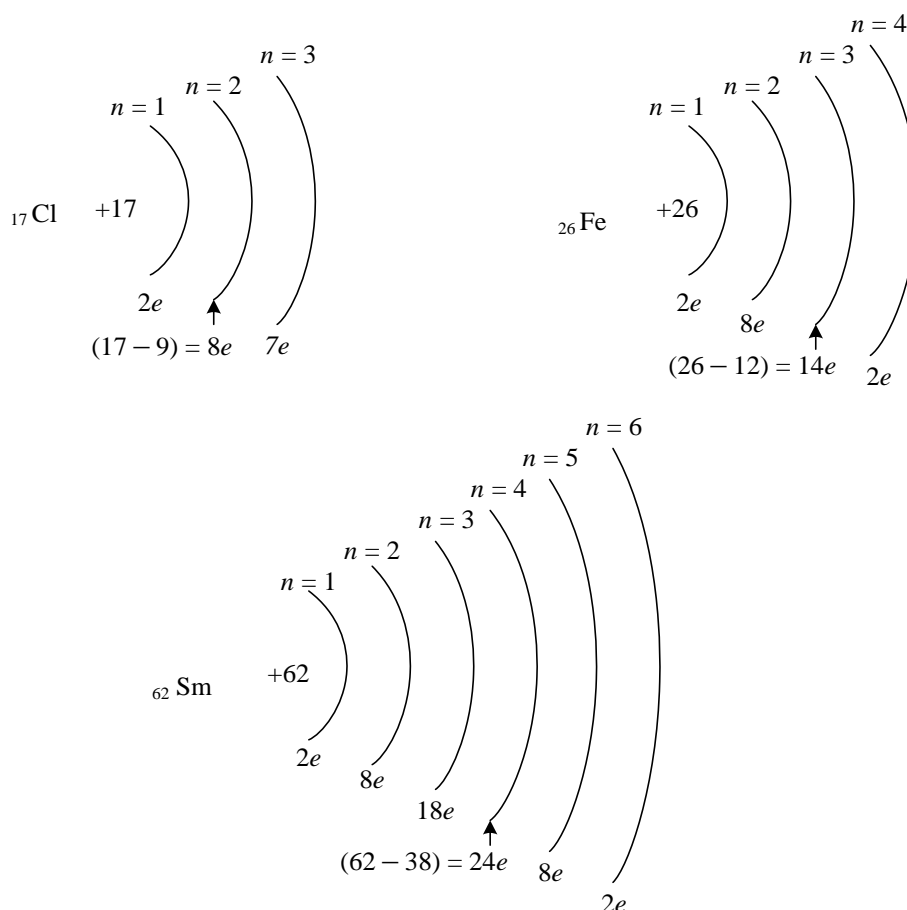


Рисунок 3.2 – Схематичне зображення енергетичних рівнів та розподілення електронів за енергетичними рівнями

Потім, використовуючи формулу для обчислення максимальної кількості електронів на рівні $N = 2n^2$, визначимо кількість електронів на першому і наступному рівнях. В останню чергу (для Хлору і Феруму) обчислити кількість електронів на передзовнішньому рівні, а для Самарію – на третьому зовнішньому рівні, оскільки у лантаноїдів на передзовнішньому рівні завжди 8 електронів (за винятком Гадолінію і Лютецію – 9 електронів), в яких внаслідок «провалу» електрона – по 5 електронів.

Кількість обчислюваних електронів, визначається за різницею між порядковим номером елемента і кількістю проставлених на схемі електронів: для Хлору – 8 ($17 - 9$), для Феруму – 14 ($26 - 12$), а для Самарію – 24 електрона ($62 - 38$) (рис. 3.2).

Поділимо кожний рівень на підрівні, кількість яких дорівнює номеру рівня. Позначимо їх літерами s, p, d, f . Розподілимо електрони кожного рівня на підрівні, враховуючи їх максимальну ємність (на $s - 2$ електрони, на $p - 6$, на $d - 10$, на $f - 14$) (рис. 3.3).

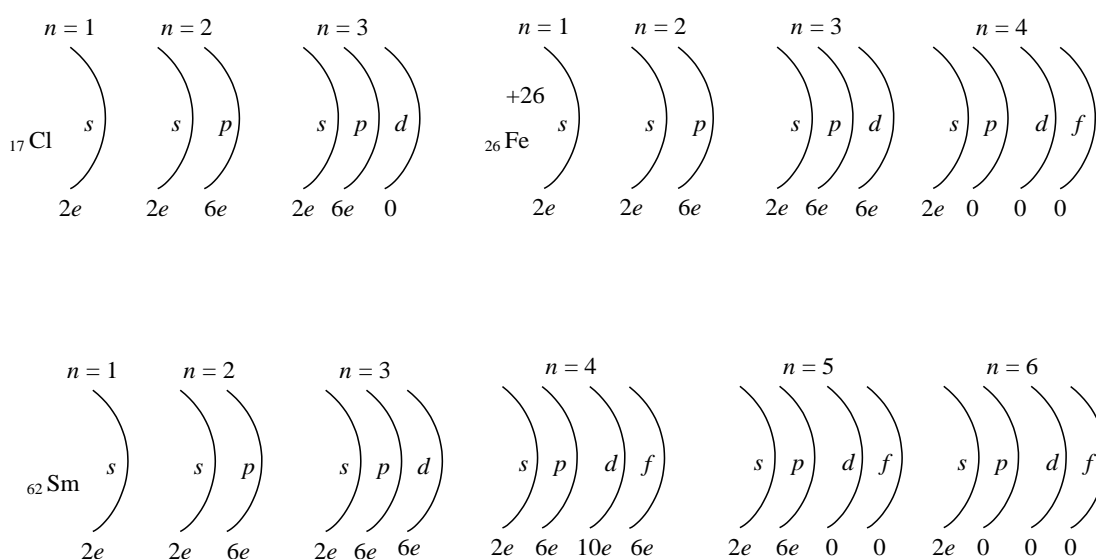
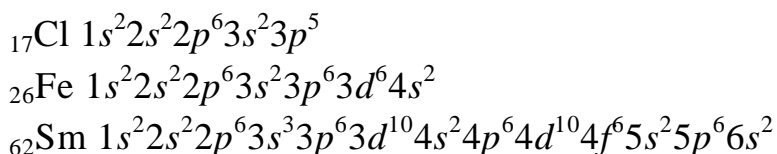


Рисунок 3.3 – Розподілення електронів за підрівнями

Подамо дані схеми у вигляді електронних формул. Під час запису електронної формули атома елемента на початку великою літерою позначимо номери рівнів, послідовно від 1 до 7, а потім малими літерами – підрівні, послідовно – s, p, d, f . Справа зверху над літерою у вигляді степеня

проставимо кількість електронів на підрівні. На основі викладеного електронні формули атомів Хлору, Самарію матимуть такий вигляд:



При переході від електронних до електронно-графічних формул необхідно пам'ятати, що графічні підрівні зображують у вигляді квантових орбіталей: квадратом \square чи рисою $-$. У зв'язку з цим число орбіталей на рівні дорівнює n^2 , на підрівні $- 2l+1$. Тобто на $s - 1$, на $p - 3$, на $d - 5$, на $f - 7$ орбіталей.

Для зручності рівні і підрівні зображують ступінчасто відповідно до збільшення їх енергії.

Таким чином, електронно-графічну формулу атома Хлору зображують так, як це показано на рис. 3.4.

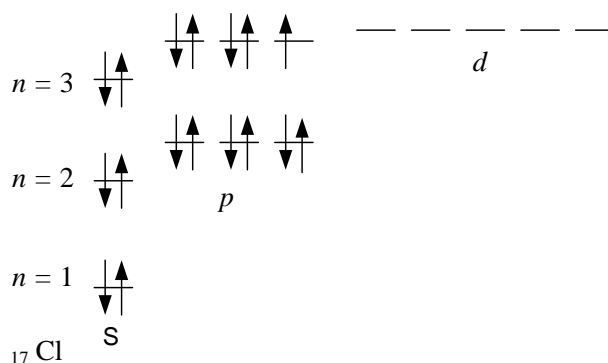


Рисунок 3.4 – Електронно-графічна формула атома хлору

Підрівні, які не заповнюються електронами, можна не зображати. Відповідно до цього запишемо електронно-графічні формули атомів Феруму і Самарію (рис. 3.5).

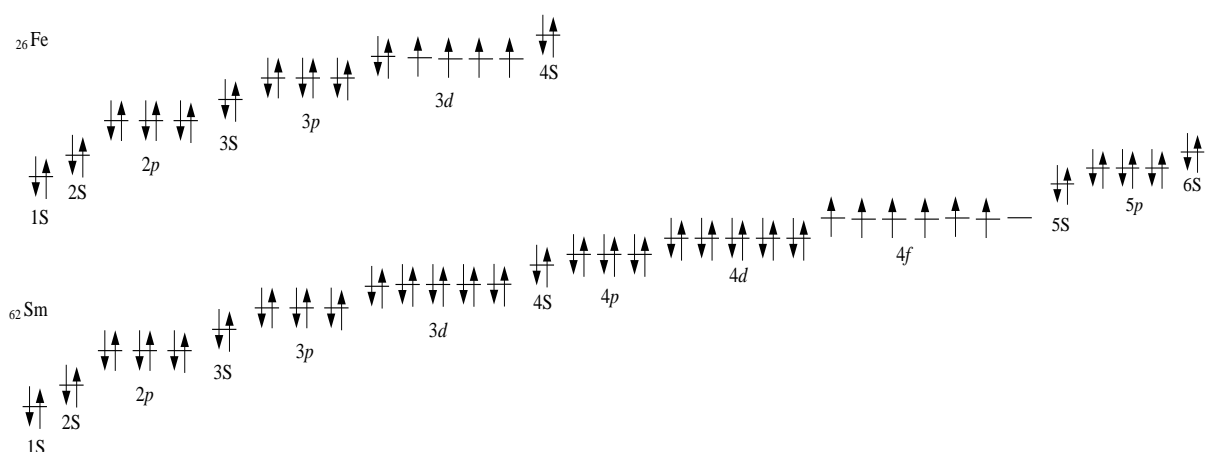


Рисунок 3.5 – Електронно-графічна формула атомів Феруму і Самарію

На зовнішньому рівні в атомі Хлору замкненим буде $3s^2$ -підрівень, у Феруму – $4s^2$, у Самарію – $6s^2$. Напівзамкнених підрівнів не має жоден елемент.

Належність до сімейства s -, p -, d - чи f -елементів визначається підрівнем, що заповнюється останнім. Тому відповідь можна здобути в кінці електронної формули. До того ж відомо, що s -елементи розміщені в головних підгрупах I і II груп періодичної системи Менделєєва, p -елементи – у головних підгрупах III–VIII груп, d -елементи – у побічних підгрупах усіх восьми груп, а f -елементи – це лантаноїди і актиноїди.

Виходячи з того, що заряд атомного ядра дорівнює порядковому номеру елемента в періодичній системі, встановлюємо, що перший елемент з порядковим номером 17 – це Хлор, головна підгрупа VII групи, а це означає, що він належить до p -сімейства. Другий елемент з порядковим номером 26 – Ферум, побічна підгрупа VIII групи, тобто d -елемент. Під номером 62 – Самарій – лантаноїд, отже, f -елемент.

Приклад 4. Визначити за відомим квантовим числом $l = 3$ можливі значення інших квантових чисел (n, m, m_s).

Розв’язання. Для відповіді на поставлене запитання необхідно знати, які значення можуть набирати квантові числа. Всі квантові числа взаємозв’язані між собою: $l = f(n)$, а $m = f(l)$.

За умовами орбітальне квантове число $l = 3$. l набирає значення від 0 до $n - 1$. Мінімальне значення n для $l = 3$ можна визначити за формулою $l = n_{\min} - 1$, звідси $n_{\min} = l + 1 = 3 + 1 = 4$. Дійсно, $l = 3$ для електронів f – підрівня (рис. 4.14). Цей підрівень розташовується на 4, 5, 6, 7 підрівнях. Таким чином, для $l = 3$, n може мати значення 4, 5, 6, 7. Магнітне квантове число m набирає значення від $-l$ до $+l$, тобто усього $(2l + 1)$ значень ($-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$), або $2 \cdot 3 + 1 = 7$ значень. Одержані результати запишемо у табл. 3.6.

Таблиця 3.6 – Значення магнітного квантового числа m

n	4															
l	0	1			2					3						
m	0	-1	0	1	-2	-1	0	1	2	-3	-2	-1	0	1	2	3
m_s	\pm $\frac{1}{2}$	\pm $\frac{1}{2}$	\pm $\frac{1}{2}$	\pm $\frac{1}{2}$	\pm $\frac{1}{2}$	\pm $\frac{1}{2}$	\pm $\frac{1}{2}$	\pm $\frac{1}{2}$	\pm $\frac{1}{2}$	\pm $\frac{1}{2}$	\pm $\frac{1}{2}$	\pm $\frac{1}{2}$	\pm $\frac{1}{2}$	\pm $\frac{1}{2}$	\pm $\frac{1}{2}$	\pm $\frac{1}{2}$

Приклад 5.

1. Скласти повні електронні формули елементів $3d^5 4s^2$, $4s^2 4p^5$ виходячи з будови наведених енергетичних рівнів; навести електронно-графічні формули вказаних рівнів і визначити максимальну кількість валентних електронів у нормальному і збудженому станах.

2. Визначити за правилом Клечковського послідовність заповнення електронами орбіталей, які характеризуються однаковою сумою квантових чисел 7.

3. Скласти електронну формулу атомів елементів за вказаним ступенем окиснення Fe(+3), N(-3).

4. Визначити, яким квантовим числом відрізняються електрони, які перебувають у вказаному стані $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$, $4d^4$.

Розв'язання.

1. Запис електронної формули енергетичних рівнів, на яких перебувають валентні електрони у вигляді $3d^5 4s^2$ свідчить про те, що у атома цього елемента чотири енергетичних рівні, і що він належить до d -елементів.

Це можна зрозуміти, якщо згадати, що у s -елементів валентні електрони перебувають у ns^{1-2} -стані, у p -елементів – у ns^2 і np^{1-5} -станах, у

d -елементів – у ns^{1-2} і $(n-1)d^{1-10}$ -станах, у f -елементів, в основному, у $(n-1)d^1ns^2$ -станах. Валентні електрони мають найменшу енергію зв'язку з ядром, тому повинні розміщуватись на найбільшій відстані від ядра, тобто на зовнішніх і передзовнішніх енергетичних рівнях. Усі наступні енергетичні рівні атома мають бути повністю заповнені електронами. Згідно з вищезгаданим запишемо: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$. Підрахуємо загальну кількість електронів. Вона дорівнює 25 і збігається з порядковим номером Мангану – 25.

Щоб скласти електронно-графічну формулу рівнів, на яких перебувають валентні електрони, необхідно рівні і підрівні зобразити у вигляді орбіталей. Їх кількість можна обчислити за формулою n^2 і $(2l + 1)$, де n – головне квантове число, а також номер рівня; l – побічне квантове число, яке характеризує підрівень. Для d -підрівня $l = 2$, отже, кількість орбіталей дорівнює п'яти ($2 \cdot 2 + 1$). Для s -підрівня $l = 0$, тобто кількість орбіталей дорівнює одиниці ($2 \cdot 0 + 1$). Кількість орбіталей на четвертому рівні дорівнює $4^2 = 16$, з них на s -підрівні ($l = 0$) – одна орбіталь, на p -підрівні ($l = 1$) – три орбіталі, на d -підрівні ($l = 2$) – п'ять орбіталей, на f -підрівні ($l = 3$) – сім орбіталей.

Позначивши орбіталі рисою (–), запишемо, що n для $3d^5 4s^2$ дорівнює 3 і 4 (рис. 3.6).

	s	p	d
$n = 4$	$\uparrow\downarrow$	– – –	– – – – –
$n = 3$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$

Рисунок 3.6 – Електронно-графічна формула зовнішнього та передзовнішнього атома Мангану

З точки зору будови атомів валентність визначають кількістю орбіталей, які мають неспарені електрони. В атомі Мангану у нормальному стані п'ять таких орбіталей, тобто він п'ятивалентний. Переходячи у збуджений стан, один з $4s$ -електронів атома може перейти на вільну $4p$ -орбіталь (указано пунктирною лінією), і тоді орбіталей, які мають неспарені електрони, у Мангану буде сім (рис. 3.7).

	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>
$n = 4$	\downarrow	$\downarrow - -$	$- - - -$
$n = 3$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow$

Рисунок 3.7 – Електронно-графічна формула атома Мангану у збудженому стані

Щоб відповісти на запитання, чи відповідає такий порядок запису електронної формули, як $3d^5 4s^2$, принципу найменшої енергії, необхідно скористатися правилами Клечковського.

Для цього знаходимо суму чисел $(n + l)$. Головне квантове число дорівнює номеру рівня. Побічне квантове число на різних підрівнях може набувати числові значення, наведені в табл. 3.7.

Таблиця 3.7 – Значення побічного квантового числа на різних підрівнях

Підрівень	Значення l
<i>s</i>	0
<i>p</i>	1
<i>d</i>	2
<i>f</i>	3

Для $3d$ -стану сума чисел $(n + l) = (3 + 2) = 5$, а для $4s$ -стану $(n + l) = (4 + 0) = 4$.

За Клечковським, найменша енергія електрона визначається мінімальним значенням суми чисел $n + l$. З двох станів: $3d$ і $4s$ вона менша для $4s$.

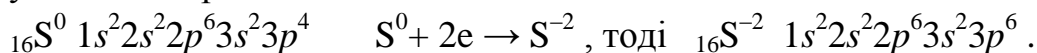
2. Якщо сума $(n + l)$ однакова, то відповідно до другого правила Клечковського, найменша енергія електрона визначається мінімальним значенням n (головного квантового числа).

Наприклад, однаковою сумою чисел $n + l = 7$ можуть характеризуватися орбіталі четвертого і наступних енергетичних рівнів. На четвертому рівні це будуть $4f$ -орбіталі, на п'ятому – $5d$, на шостому – $6p$ і на сьомому – $7s$ -орбіталі. Тоді послідовність заповнення електронами орбіталей у по-

рядку зростання n (відповідно до правил Клечковського) буде $4f \rightarrow 5d \rightarrow 6p \rightarrow 7s$.

3. Атоми – це нейтральні частинки, але, вступаючи у хімічні реакції, пов'язані з перерозподілом електронів, вони можуть втрачати або приєднувати (умовно або реально) певну кількість електронів.

Оскільки у хімічних процесах ядро атома не бере участі, то незмінним залишається і його заряд. Тому втрата атомом електронів приводить до створення на ньому позитивного заряду. Наприклад, у випадку атома Магнію ${}_{12}\text{Mg}^0 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ $\text{Mg}^0 - 2e \rightarrow \text{Mg}^{+2}$, тоді ${}_{12}\text{Mg}^{+2} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^0$. Таким чином, електрони залишають зовнішній незавершений енергетичний рівень, «оголюючи» передзовнішній завершений, на якому є вісім електронів ($2s^2 2p^6$). Наведені міркування вірні і відносно атома Сульфуру, який приєднує два електрони за схемою:



4. Для стану $4d^4$ запишемо електронно-графічну формулу

$$n = 4 \quad \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow -$$

З цієї формули видно, що чотири електрони мають однакове значення: $n = 4$ і $l = 2$, а m_s для всіх електронів буде $4f \rightarrow 5d \rightarrow 6p \rightarrow 7s$.

Електрони в стані $4d^4$ відрізнятимуться тільки магнітним квантовим числом. Для даного l воно набирає значення $-2, -1, 0, 1, 2$. Тобто можна записати:

$$\begin{array}{cccc} n = 4 & & & \\ \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow - \\ -2 & -1 & 0 & 1 \end{array}$$

У стані $\uparrow \uparrow \uparrow$ електрони мають однакові значення n, l, m_s і різні значення m .

Оскільки вказані електрони розміщені на p -підрівні, де всього три орбіталі, то число m матиме три значення: $-1, 0, 1$.

4. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК ТА МІЖМОЛЕКУЛЯРНА ВЗАЄМОДІЯ

Основні види та характеристики хімічного зв'язку. Ковалентний та іонний зв'язки. Будова молекул. Міжмолекулярний зв'язок.

4.1. Теоретичні положення

Гібридизація атомних орбіталей та форма молекул

Під *хімічним зв'язком* ми будемо розуміти вид міжчастинкової взаємодії, що зумовлений перекриванням електронних хмар взаємодіючих частинок. З двох методів опису хімічного зв'язку для трактування форми простих молекул більш придатним є метод валентних зв'язків (ВЗ). Для визначення геометрії частинки (молекули або іона) типу AB_n використовують уявлення про гібридизацію атомних орбіталей (АО) центрального атома А. Під центральним атомом розуміють той, що утворює у частинці найбільшу кількість зв'язків. Як правило (але не завжди), такий атом має найбільший за модулем ступінь окиснення, або при однаковій з оточуючими атомами кількості зв'язків більшу кількість валентних електронів. Так, у C_2H_2 центральним атомом буде атом карбону, який має 4 валентних електрони, тоді як у гідрогена такий електрон усього один. Слід розуміти, що гібридизація не є реальним фізичним процесом, а використовується лише як ефективний та простий засіб визначення геометрії хімічної частинки.

У будь-якій молекулі AB_n завжди існує n зв'язків σ типу.

Ковалентний зв'язок спрямований у бік максимального перекриття електронних хмар атомів, що взаємодіють. За спрямованістю розпізнають σ , π та δ зв'язки. Якщо підвищення електронної густини спостерігається уздовж осі, що проходить крізь ядра атомів, то зв'язок належить до σ типу. Коли електронна густина зв'язку концентрується над та під цією лінією, то він належить до π типу. δ зв'язок утворюється при перекриванні по площині, що перпендикулярна лінії зв'язку. Існує певний зв'язок між симетрією електронної хмари та типом зв'язку, що утворюється (табл. 4.1):

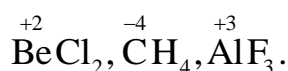
n АО центрального атома, що беруть участь в утворенні σ зв'язків, гібридизуються. Визначивши тип гібридизації центрального атома, можна вказати форму частинки, бо кожному типу гібридизації відповідає певна геометрія розташування атомів у частинці.

Таблиця 4.1 – Типи зв'язку та атомні орбіталі

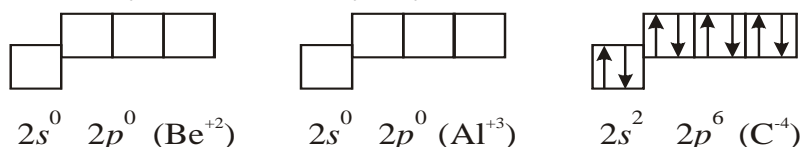
Тип зв'язку	АО, що можуть утворювати
σ	s, p, d, f
π	p, d, f
δ	d, f

Визначення типу гібридизації АО складається з таких етапів:

1. З'ясовують ступінь окиснення центрального атома у частинці



2. Записують електронографічну формулу іона, що утворений з центрального атома у відповідному ступені окиснення



3. Визначають тип гібридизації АО центрального елемента. Гібридизуються вільні АО катіона (Be^{+2} , Al^{+3}) або заповнені АО аніона (C^{-4}) у порядку збільшення енергії АО: спочатку s орбіталі, потім p та d .

Наприклад, для утворення двох зв'язків іона Be^{+2} потрібно 2 АО, і цими орбіталями будуть одна s та одна p . Тип гібридизації АО записується як перелік вихідних АО, причому кількість АО кожного виду, що беруть участь у гібридизації, вказується верхнім індексом. Таким чином, тип гібридизації Be^{+2} у BeCl_2 записується як sp (індекс 1 опускається). Для утворення трьох зв'язків іоном Al^{+3} потрібно мати 3 орбіталі: одну s та дві p . Тип гібридизації у цьому випадку – sp^2 . Аналогічним шляхом можна дійти висновку, що тип гібридизації атома карбону (C^{-4}) у CH_4 – sp^3 .

4. Встановлюють геометричну форму молекули або іона відповідно до табл. 4.2.

З таблиці видно, що sp^3 гібридизації центрального атома відповідає тетраедрична форма молекули (CH_4), а sp та sp^2 гібридизації – лінійна та

трикутна форми (BeCl_2 і AlF_3). На рисунку 1 представлено вигляд АО, що знаходяться у стані sp , sp^2 та sp^3 гібридизації (рис. 4.1).

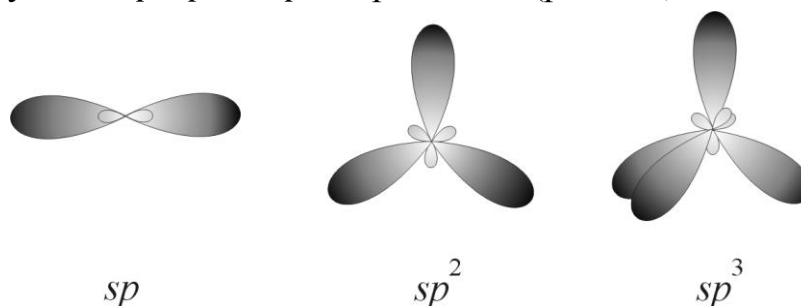


Рисунок 4.1 – Розташування у просторі гібризованих АО центрального атома

Таблиця 4.2 – Залежність форми молекули AB_nE_l від типу гібридизації центрального атома з n електронними парами з яких l – неподілених

n	l	Конфігурація молекул	Опис
1	2	3	4
2	0	лінійна	Кут між зв'язками 180° (BeCl_2).
3	0	трикутник	Кут між зв'язками 120° (BF_3).
3	1	кутова (120°)	Плоский трикутник з одним положенням у вершині, що зайняте неподіленою електронною парою (SnCl_2).
4	0	тетраedr	Кут між зв'язками $\approx 109^\circ$ (CH_4).
4	1	піраміда	Тетраedr з одним положенням у вершині, що зайняте неподіленою електронною парою (NH_3).
4	2	кутова	Тетраedr з двома положеннями у вершині, що зайняті неподіленими електронними парами (H_2O).
5	0	тригональна біпіраміда	Три зв'язки у площині утворюють кут 120° , два інших зв'язки утворюють перпендикуляри до цієї площини (PF_5). Три зв'язки займають <i>екваторіальні</i> положення, а два інших – <i>полярні</i> .
5	1	неправильний тетраedr	Тригональна біпіраміда з одним екваторіальним положенням, що зайняте неподіленою парою (TeCl_4).

Продовження таблиці 4.2

1	2	3	4
5	2	Т-подібна	Тригональна біпіраміда з двома екваторіальними положеннями, що зайняті неподіленими парами (ClF_3).
5	3	лінійна	Тригональна біпіраміда з трьома екваторіальними положеннями, що зайняті неподіленими парами ($[\text{ICl}_2]^-$)
6	0	октаедр	Усі кути між зв'язками 90° (SF_6).
6	1	прямокутна піраміда	Октаедр з одним положенням у вершині, що зайняте неподіленою електронною парою (IF_5).
6	2	квадрат	Октаедр з двома транс-положеннями (тобто з протилежних сторін від центрального атома), зайнятими неподіленими електронними парами ($[\text{ICl}_4]^-$).
7	0	пентагональна біпіраміда	П'ять екваторіальних положень у одній площині (кут між зв'язками 72°) і два полярних положення, що перпендикулярні до цієї площини (IF_7).
7	1	неправильний октаедр	Пентагональна біпіраміда з одним екваторіальним положенням, що зайняте неподіленою електронною парою ($[\text{SbBr}_6]^{3-}$).

Деформовані правильні фігури

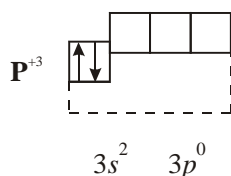
Тип гібридизації визначає форму лише частинок AB_n , але іноді на основі викладеного підходу можна визначити форму й більш складних частинок. Наприклад, молекулу хлороформу CHCl_3 можна розглядати як молекулу тетрахлоретану (CCl_4), у якій один атом хлору замінено на атом гідрогену. Тип гібридизації АО карбону в обох цих молекулах однаковий, бо незмінною є кількість зв'язків, що утворює центральний атом. Тому форма молекул CHCl_3 та CCl_4 подібна – тетраедрична. Але якщо у метані усі чотири зв'язки однакові, то у CHCl_3 один зв'язок відрізняється своєю довжиною. Тому правильна тетраедрична форма молекули тетрахлоретану трансформується до пірамідальної у хлороформі.

Звичайно подібну форму мають молекули з однаковим центральним атомом та однаковою кількістю σ зв'язків. Іони з подібною електронною

будовою мають однакову геометрію молекул виду AB_n . Молекули $SiCl_4$ і $TiCl_4$ є правильними тетраедрами, тому що іони Si^{4+} та Ti^{4+} , які їх утворюють, мають подібну електронну структуру: $3s^0 3p^0$ у Si^{4+} , $4s^0 4p^0$ у Ti^{4+} .

Гібридизація неподілених електронних пар

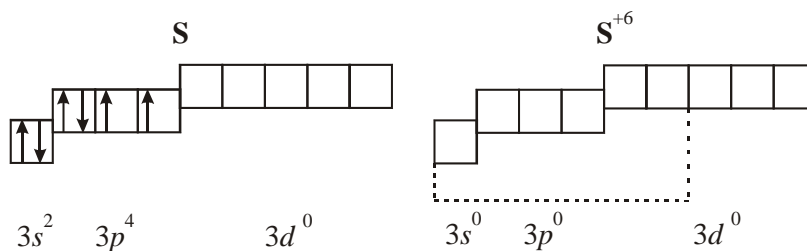
Якщо у центрального атома на зовнішньому енергетичному рівні є електронні пари, що не беруть участі в утворенні хімічного зв'язку (повністю заселені АО та АО з одним електроном), то їх треба враховувати при визначенні типу гібридизації. При цьому тип молекули змінюється від AB_n до AB_nE_l , де l – кількість неподілених електронних пар центрального атома. Наприклад: PCl_3 :



Заповнена $3s$ АО належить до того ж енергетичного рівня, що й незаповнені $3p$ АО. Тип молекули PCl_3 не AB_3 , AB_3E , тому тип гібридизації – sp^3 і молекула повинна мати тетраедричну геометрію, однак, в одній з вершин тетраедра знаходиться не атом Cl , а неподілена електронна пара. Виключаючи цю пару з отриманої фігури (тетраедра), доходимо висновку, що молекула є тригональною пірамідою. Кути між зв'язками у цієї піраміди близькі до тетраедричних, бо центральний атом знаходиться у стані sp^3 гібридизації.

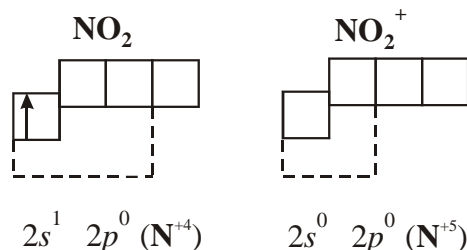
Гібридизація за участі d -орбіталей

У атомів елементів третього періоду з'являється d підрівень, який починає заповнюватись електронами лише у елементів 4-го періоду. Однак АО цього підрівня можуть брати участь в утворенні хімічного зв'язку з огляду на незначну різницю у енергії p та d підрівнів. Наприклад, у гексафториді сульфуру SF_6 центральний атом утворює шість зв'язків за рахунок однієї s , трьох p та двох d АО:

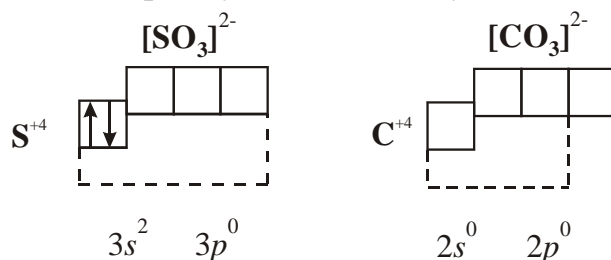


Тип гібридизації – sp^3d^2 , а відповідна форма молекули – октаедр (див. табл. 4.2).

Описаний вище підхід можна використовувати при визначенні геометрії не тільки молекул, а й іонів. Наприклад, у частинках NO_2 і $[\text{NO}_2]^+$ центральний атом має різну гібридизацію АО:



З наведеного прикладу видно, що молекула NO_2 має кутову форму (sp^2 гібридизація за типом AB_2E), а іон NO_2^+ – лінійну (sp гібридизація). Іншим прикладом є іони SO_3^{2-} та CO_3^{2-} , які на перший погляд повинні мати однакову геометрію. Але у першому випадку АО сульфуру гібридизовані за sp^3 типом, тоді як АО Карбону знаходяться у стані sp^2 гібридизації:



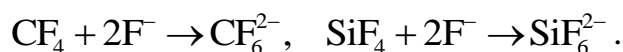
Якщо атом з певною гібридизацією АО має вакантні або повністю заповнені АО, він може брати участь в утворенні додаткових зв'язків за донорно-акцепторним механізмом. Наприклад, молекули NH_3 та BF_3 мають заповнену (NH_3) та вакантну (BF_3) АО, які беруть участь в утворенні додаткового зв'язку:



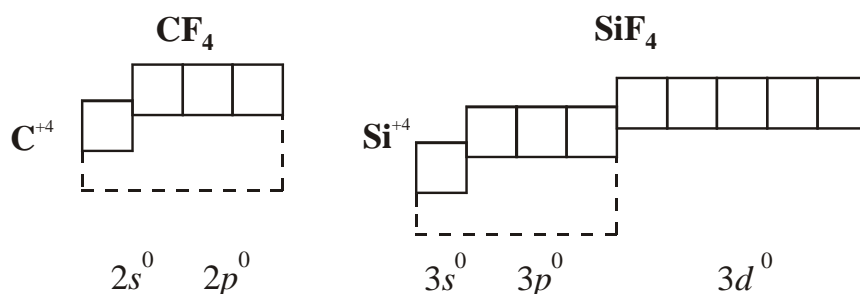
Наявність вільних АО у атомів призводить, як правило, до появи великої групи сполук – координаційних, або комплексних. Ці сполуки вив-

чають окремо, однак основні принципи їх утворення можна зрозуміти на підставі викладеного вище матеріалу.

Наприклад, розглянемо питання про можливість існування частинок CF_6^{2-} та SiF_6^{2-} . Їх утворення пов'язане з процесами приєднання до нейтральної молекули аніонів, які можуть виступати донорами електронної пари



Для утворення координаційної частинки центральний атом повинен мати відповідну кількість вакантних АО. З'ясуємо, чи є такі АО у карбону та силіцію, які вже знаходяться у стані sp^3 гібридизації у сполуках CF_4 та SiF_4 :



Наявність на другому енергетичному рівні ($n = 2$) лише чотирьох АО – однієї s та трьох p – призводить до того, що Карбон, у якого цей рівень є валентним, має максимальну валентність 4 та вичерпує її вже у сполуці CF_4 . Тому утворення CF_6^{2-} неможливе. На відміну від карбону, у силіцію валентним є третій енергетичний рівень, на якому, окрім s та p , підрівнів існує ще d підрівень з п'ятьма вакантними АО. Тому sp^3 гібридизація атома Si у сполуці SiF_4 не вичерпує валентних можливостей силіцію і утворення SiF_6^{2-} цілком можливе. При цьому атом Si знаходиться у стані sp^3d^2 гібридизації.

Розглянуті щойно зв'язки належали до σ типу, бо виникнення нового зв'язку супроводжувалося появою нового атома в оточенні центрального. Якщо утворення зв'язку не супроводжується появою нового атома, то цей зв'язок належить до π (або δ) типу. Для утворення кратних зв'язків необхідно, щоб атоми після утворення σ зв'язків мали невикористані валентні можливості. Загальна кількість зв'язків у молекулі AB_n при наявності кратних зв'язків завжди перевищує n .

Наприклад, у молекулі CO_2 атом карбону знаходиться у стані sp -гібридизації, але при цьому в нього залишаються дві негібридизовані АО p типу. У кожного з атомів кисню є повністю заповнені АО, котрі здатні утворити додатковий π зв'язок:

Поява у частинці π зв'язків не впливає на її геометрію, а лише зменшує відстань між атомами, що утворюють цей зв'язок. Так, у молекулі POCl_3 між атомами P та O утворюється додатковий π зв'язок за рахунок неподіленої електронної пари атома кисню і вакантної АО d типу атома фосфору. Однак ані тип гібридизації, ані форма молекули при цьому не змінюються.

Взагалі ж молекули з π зв'язками є межею придатності методу ВЗ. Будова деяких молекул з π зв'язками, а також з електронodefіцитними зв'язками, не може бути пояснена у рамках класичного методу ВЗ, хоча легко пояснюється з позицій методу МО.

Метод молекулярних орбіталей

Метод молекулярних орбіталей (МО) є квантовохімічним методом опису хімічного зв'язку в основі якого лежить розв'язання рівняння Шредингера у тому чи іншому наближенні. У цьому методі молекули та інші багатоатомні системи (іони, радикали) розглядаються як «багатоядерні атоми». Електрони у таких системах знаходяться у полі дії усіх ядер, тобто розташовані на орбіталях, що охоплюють усю частинку (молекулу). Ці орбіталі відповідно називаються молекулярними. МО мають деякі спільні риси з АО. Наприклад, стан електрона на МО, так само як і на АО, визначається правилами Хунда та Паулі.

Виходячи з того, що атоми будь-якої молекули здатні існувати окремо і характеризуються певним набором АО, розумно припустити, що МО молекули є комбінацією АО її складових – атомів. Визначення МО є досить складною математичною процедурою, навіть якщо відомі усі складові частини МО (у методі МО ЛКАО ними є АО атомів, що складають молекулу). Але не вдаючись до математичних розрахунків, можна отримати деякі результати на якісному рівні.

Хвильова функція Ψ , яка є рішенням рівняння Шредингера, може мати один з двох знаків: $+$ або $-$. Це не має принципового значення для розподілу електронної густини у просторі, адже фізичний зміст має лише

Ψ^2 . Але при утворенні хімічного зв'язку електронні хмари (АО) перекриваються, що відповідає математичній операції додавання. При взаємодії двох АО, яким відповідають функції Ψ_1 та Ψ_2 , можливі два випадки:

- 1) функції мають однакові знаки;
- 2) знаки функцій різні.

Для кращого розуміння наслідків перекривання АО слід пригадати, що Ψ описує хвилю. Взаємодія двох хвиль може бути описана за допомогою інтерференційної картини: дві хвилі підсилюють одна одну коли їх фази співпадають. Подібна ситуація спостерігається для хвильових функцій. У випадку 1) електронна густина підвищується у області перекривання АО, а у другому – навпаки. МО, що утворені за типом 1), називаються зв'язувальними, а за типом 2) – розслаблювальними. За типом перекривання МО класифікуються аналогічно до АО, тобто існують σ , π та δ МО (див. пункт 2). Сказане ілюструється таким рис. 4.2.

Таким чином, АО можуть утворювати зв'язувальні, розслаблювальні та незв'язувальні МО. Подивимось на порядок заповнення МО у двох атомних молекулах (A_2) елементів другого періоду. У атомів елементів цього періоду валентними є АО другого енергетичного рівня: $2s$, $2p_x$, $2p_y$ та $2p_z$. Розташуємо, для визначеності, атоми молекули уздовж осі z і отримаємо наступну картину утворення МО (рис. 4.2).

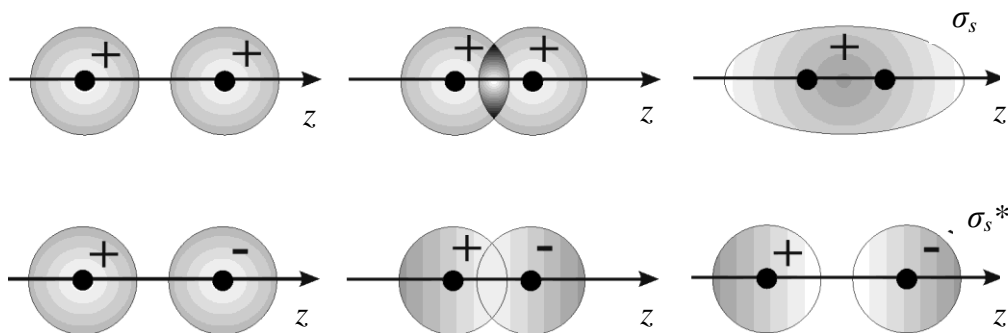


Рисунок 4.2 – Механізм утворення зв'язувальних та розслаблювальних молекулярних орбіталей

1. $2s$ АО обох атомів утворюють дві МО. Ці МО належать до σ типу: будь-яка МО, що утворена за участі АО s -типу завжди належить до σ типу. Одна з цих МО буде зв'язувальною, а друга – розслаблювальною, як це по-

казано на рис. 4.2. Їх позначають σ_s та σ_s^* .

2. Шість АО p -типу утворюють 6 МО. Але ці МО мають різний тип. Перекривання $2p_z$ АО відбувається уздовж осі z , тому дві утворені МО належать до σ -типу. Їх позначають σ_z та σ_z^* . Чотири інші АО утворюють дві пари МО π -типу – π_x , π_y , та π_x^* , π_y^* .

Порядок заповнення електронами МО визначається принципом найменшої енергії; аналогічний принцип діє при заповненні електронами АО в атомі. З енергією отримані МО розташовані у такому порядку:

$$\sigma_s < \sigma_s^* < \sigma_z < \pi_x = \pi_y < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_z^*.$$

Але цей порядок може порушуватись. Це відбувається тому, що після заповнення σ_s та σ_s^* МО уздовж осі z спостерігається підвищення електронної густини. За умови невеликої енергетичної різниці між π_x , π_y та σ_z МО електрон може розташовуватись не на σ_z , а на одній з π -орбіталей. Такий порядок заповнення МО – $\pi_x = \pi_y < \sigma_z$ – спостерігається для елементів першої половини другого періоду до N включно (рис. 4.3).

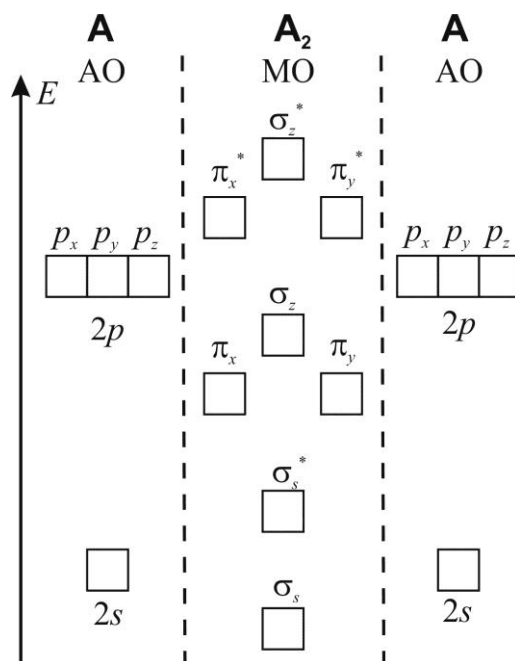


Рисунок 4.3 – Розподіл за енергією АО елементів II періоду (A) та МО молекул, що утворені цими елементами (A₂)

Коли електронами повністю заповнені π_x , π_y та σ_z , енергія МО останньої стає нижчою за π_x та π_y . Це відповідає відомому з методу ВЗ твердженню: σ зв'язок завжди міцніший за π . Метод МО дещо модифікує це твердження.

Порядок заповнення МО у двохатомних молекулах елементів другого періоду наведено у табл. 4.3. Як бачимо, визначення типу МО і порядку їх заповнення у молекулі є найскладнішим завданням у методі МО. Розподіл певної кількості електронів за отриманими МО не створює труднощів, але саме він визначає фізико-хімічні властивості молекул.

Таблиця 4.3 – Порядок заповнення МО у двохатомних молекулах елементів

АО	МО	АО
Li ($2s^1 2p_x^0 2p_y^0 2p_z^0$)	Li ₂ ($\sigma_s^2 \sigma_s^{*0} \pi_x^0 \pi_y^0 \sigma_z^0 \pi_x^{*0} \pi_y^{*0} \sigma_z^{*0}$)	Li ($2s^1 2p_x^0 2p_y^0 2p_z^0$)
Be ($2s^2 2p_x^0 2p_y^0 2p_z^0$)	Be ₂ ($\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^0 \pi_y^0 \sigma_z^0 \pi_x^{*0} \pi_y^{*0} \sigma_z^{*0}$)	Be ($2s^2 2p_x^0 2p_y^0 2p_z^0$)
B ($2s^2 2p_x^1 2p_y^0 2p_z^0$)	B ₂ ($\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^1 \pi_y^1 \sigma_z^0 \pi_x^{*0} \pi_y^{*0} \sigma_z^{*0}$)	B ($2s^2 2p_x^1 2p_y^0 2p_z^0$)
C ($2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$)	C ₂ ($\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^0 \pi_x^{*0} \pi_y^{*0} \sigma_z^{*0}$)	C ($2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$)
N ($2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$)	N ₂ ($\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^2 \pi_x^{*0} \pi_y^{*0} \sigma_z^{*0}$)	N ($2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$)
O ($2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$)	O ₂ ($\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^2 \pi_x^{*1} \pi_y^{*1} \sigma_z^{*0}$)	O ($2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$)
F ($2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$)	F ₂ ($\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^2 \pi_x^{*2} \pi_y^{*2} \sigma_z^{*0}$)	F ($2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$)
Ne ($2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$)	Ne ₂ ($\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^2 \pi_x^{*2} \pi_y^{*2} \sigma_z^{*2}$)	Ne ($2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$)

Якщо частинка (молекула або іон) має на МО неспарені електрони, то вона буде *парамагнітною*. Це означає, що речовина буде втягуватися у зовнішнє магнітне поле. При відсутності неспарених електронів у частинки речовина буде виштовхуватися з магнітного поля, тобто виявляти *діамагнітні* властивості.

Порядок зв'язку (ПЗ) у двохатомній частинці визначається за формулою

$$\text{ПЗ} = (N_{\text{зв}} - N_{\text{роз}})/2,$$

де $N_{\text{зв}}$, $N_{\text{роз}}$ – кількість електронів на зв'язувальних та розслаблювальних МО відповідно.

При $\text{ПЗ} > 0$ частинка здатна (з точки зору методу МО) до існування, а у випадку $\text{ПЗ} = 0$ частинка не утворюється. Тому частинки Be_2 та Ne_2 у природі не знайдені.

Слід звернути увагу на суттєву відмінність у трактуванні хімічних методів ВЗ та МО. Перший метод розглядає лише частинки, у яких зв'язок утворений парою електронів. У рамках методу МО це відповідає цілим значенням ПЗ. Але у природі відомі частинки типу H_2^+ , де зв'язок утворений не парою, а одним електроном. У методі ВЗ такі частинки або не розглядаються, або робляться додаткові припущення щодо зв'язку у них (електронодефіцитні зв'язки). У рамках методу МО частинка H_2^+ має $\text{ПЗ} = 0,5$ (> 0) і може існувати так само, як і частинка з $\text{ПЗ} = 1$.

Розглянемо, наприклад, гомоатомні частинки, утворені атомами оксигену (табл. 4.4).

Таблиця 4.4 – Розподіл валентних електронів у похідних молекул O_2

Частинка	Загальна кількість валентних електронів	Розподіл електронів по МО	ПЗ	Приклад
O_2	12	$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^2 \pi_x^{*1} \pi_y^{*1} \sigma_z^{*0}$	2	O_2
O_2^+	11	$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^2 \pi_x^{*1} \pi_y^{*0} \sigma_z^{*0}$	2.5	$\text{O}_2[\text{PtF}_6]$
O_2^{2+}	10	$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^2 \pi_x^{*0} \pi_y^{*0} \sigma_z^{*0}$	3	O_2F_2
O_2^-	13	$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^2 \pi_x^{*2} \pi_y^{*1} \sigma_z^{*0}$	1.5	KO_2
O_2^{2-}	14	$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^2 \pi_x^{*2} \pi_y^{*2} \sigma_z^{*0}$	1	H_2O_2

Нейтральний атом оксигену має 6 валентних електронів (два на $2s$ підрівні та чотири на $2p$ підрівні), тому у частинці O_2 маємо 12 електронів, які необхідно розташувати на МО. Катіони та аніони, що утворені з молекули O_2 , мають різну кількість електронів, але порядок заповнення МО не змінюється. Серед наведених у табл. 4.4 частинок парамагнітними будуть O_2 , O_2^+ , і O_2^- , а діамагнітними – O_2^{2+} і O_2^{2-} .

Утворення частинок типу АВ, у яких атоми мають різну відносну електронегативність (ВЕН), майже не відрізняється від утворення розглянутих вище частинок A_2 (рис. 4.4).

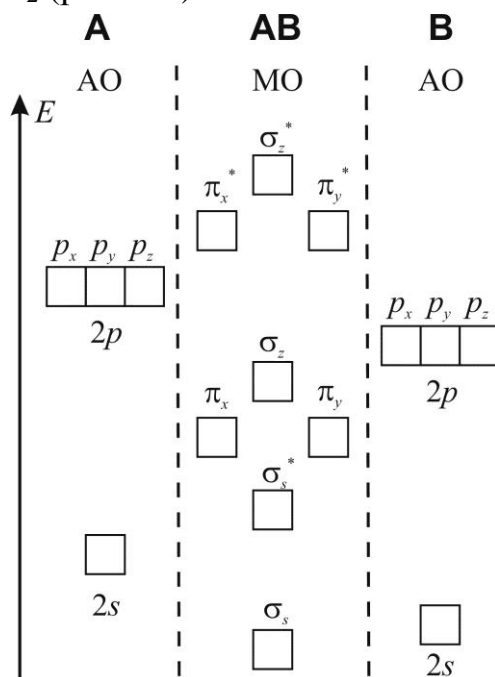


Рисунок 4.4 – Розподіл за енергією АО елементів А і В з різною ВЕН та МО відповідних молекул типу АВ

Порядок розташування МО за енергією не змінюється, але змінюється значення енергії МО. З огляду на те, що АО атома з більшою ВЕН мають нижчу енергію, вони розташовані нижче відповідних АО іншого атома. Тому зв'язувальні МО утворені з більшим внеском від АО електронегативнішого атома (В), а розслаблювальні МО – з більшим внеском АО другого атома (А).

Полярність хімічного зв'язку та молекул

Визначення полярності хімічного зв'язку базується на врахуванні ВЕН елементів, що його утворюють. При цьому слід розуміти, що електронегативність не є фізичною величиною, яку можна безпосередньо виміряти; ця величина досить умовна. ВЕН (χ) розраховують як півсуму енергії іонізації та спорідненості атома до електрона.

Якщо зв'язок утворений атомами з різною ВЕН, то електронна пара, що відповідає цьому зв'язку, зміщується в бік атома з більшою ВЕН. На цьому атомі накопичується надлишок негативного заряду, тоді як у парт-

нера по зв'язку спостерігається саме такий надлишок позитивного заряду. Подібний перерозподіл електронної густини можна описати за допомогою вектора дипольного моменту (μ):

$$\mu = \delta l,$$

де δ – ефективні заряди на атомах; l – вектор зв'язку, що направлений від атома з негативним зарядом до атома з позитивним зарядом.

Якщо довжина зв'язку невідома (тобто невідомий $|l|$), його полярність можна оцінити через різницю ВЕН атомів (табл. 4.2), що його утворюють. Виходячи з ВЕН елементів, різницю ВЕН двох атомів обчислюють як $\Delta\chi = |\chi_A - \chi_B|$. Мірою полярності ковалентного зв'язку є величина $\Delta\chi$ (табл. 4.5, 4.6):

Таблиця 4.5 – Залежність типу зв'язку від значення $\Delta\chi$

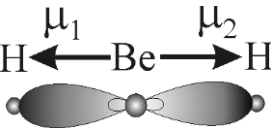
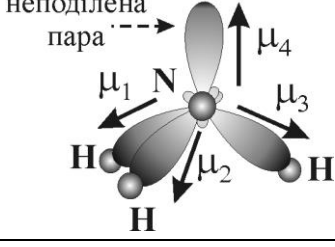
Величина $\Delta\chi$	Тип зв'язку
$\Delta\chi \approx 0$	Ковалентний неполярний зв'язок
$0 < \Delta\chi < 1.7$	Ковалентний полярний зв'язок
$\Delta\chi > 1.7$	Іонний зв'язок

Таблиця 4.6 – Полярність деяких зв'язків

χ	3,0 3,0	2,5 4,0	0,7 2,8	3,0 3,0
Зв'язок	Cl–Cl	S–F	Cs–Br	N–Cl
$\Delta\chi$	0	1,5	2,1	0
Тип зв'язку	ковалентний неполярний	ковалентний полярний	іонний	ковалентний неполярний
Приклад молекули	Cl ₂	SF ₆	CsBr	NCl ₃

Визначивши полярність окремих зв'язків у молекулі, можна встановити наявність у неї дипольного моменту. Для цього треба скласти вектори дипольних моментів окремих зв'язків за правилами векторної алгебри, враховуючи що взаємне розташування векторів дипольного моменту окремих зв'язків визначається геометрією молекули (табл. 4.7).

Таблиця 4.7 – Орієнтація векторів дипольних моментів у деяких молекулах

Молекула	BeH ₂	NH ₃
Схема		
$\Sigma\mu_i$	$\mu_1 + \mu_2 = 0$	$\mu_1 + \mu_2 + \mu_3 + \mu_4 > 0$

Неполярними можуть бути лише високосиметричні молекули, навіть якщо зв'язки між атомами у молекулі полярні. Отже, CH₄ така ж само неполярна молекула, як і CF₄, але полярність зв'язків у цих молекулах суттєво відрізняється.

Невалентні типи зв'язку

Серед невалентних типів зв'язку найпоширенішим є іонний зв'язок. Цей зв'язок утворюється у випадку, коли ВЕН атомів, що взаємодіють, значно відрізняються ($\Delta\chi > 1.7$). Атом з більшою електронегативністю фактично перетворюється на аніон, а його «партнер» – на катіон. При цьому іонний зв'язок у речовині втрачає такі властивості ковалентного зв'язку, як спрямованість та насичуваність. Адже будь-які два іони із зарядами q_1 та q_2 на відстані r_{12} один від одного взаємодіють між собою так, ніби інших іонів не існує, а сама взаємодія описується законом Кулона: $E_{12} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}^2}$.

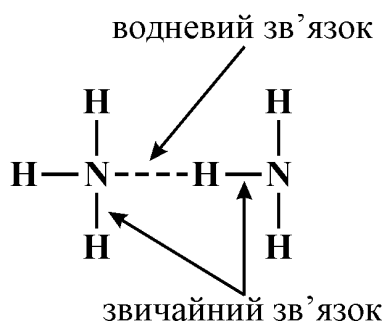
Металевий зв'язок утворюється у конденсованому стані речовини (рідина або тверде тіло), що побудована з атомів металу. З точки зору будови атома метали мають на зовнішніх енергетичних підрівнях своїх атомів від 1 до 3 електронів, які легко видаляються. При цьому утворюються позитивні іони з атомів металу та так званий електронний газ, що утворений електронами, здатними пересуватися уздовж усього кристалу.

Міжмолекулярна взаємодія

Якщо хімічні властивості речовини визначаються, головним чином, будовою молекул, що її складають, то агрегатний стан залежить від типу міжмолекулярної взаємодії. Виходячи з інформації про будову молекули –

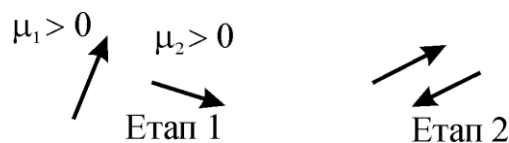
її геометрію та полярність зв'язків – можна визначити домінуючий тип міжчастинкової взаємодії у рідкому стані речовини.

Якщо до складу молекули речовини входять атоми з великою ВЕН (F, Cl, O, N) і ці атоми утворюють зв'язки з атомами гідрогену (HF, HCl, H₂O, H₃N), то домінуючою міжмолекулярною взаємодією буде водневий зв'язок.



Його утворення пов'язане з тим, що атом Гідрогену, який утворює ковалентний зв'язок з сильно електронегативним атомом, помітно поляризується і перетворюється у катіон за рахунок зміщення електронної густини у бік партнера по зв'язку. Іон гідрогену фактично є протоном – частинкою з розмірами 10^{-12} м. Саме такий малий розмір, а також відсутність власних електронів дозволяє іону гідрогену легко занурюватись у електронні оболонки сусідніх атомів. Але утворений таким чином зв'язок на порядок слабкіший від звичайного ковалентного (енергія водневого зв'язку становить до 40 кДж/моль, а ковалентного зв'язку – сотні кілоджоулей на моль).

Коли молекула не відповідає вказаним вище вимогам, але має великий дипольний момент (CO, PCl₃), то зв'язок у рідині буде переважно орієнтаційним:



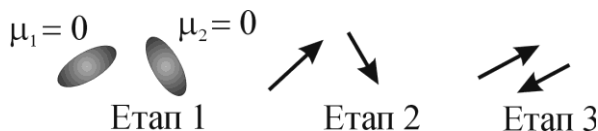
Дипольні моменти обох молекул (μ_1 та μ_2), які спочатку орієнтовані хаотично (етап 1) взаємодіють між собою і намагаються орієнтуватися антипаралельно (етап 2). Але реалізації останньої орієнтації заважає тепловий рух молекул, тому для реальних рідин вона майже не спостерігається.

Малополярні та неполярні молекули з сильно полярними зв'язками – SF₆, NCl₃, CCl₄ – взаємодіють за індукційним механізмом.



Молекули, які мають велику поляризованість, але не мають дипольного моменту ($\mu_2 = 0$), можуть стати полярними під дією зовнішнього чинника: інші молекули з ненульовим дипольним моментом ($\mu_1 > 0$) або іони (у розчині електроліту). Після взаємодії (етап 1) неполярна молекула отримує певний дипольний момент, тобто на деякий невеликий час стає полярною. Взаємодія між молекулами з ненульовими дипольними моментами (етап 2) була розглянута нами вище під назвою орієнтаційної взаємодії; вона призводить до переорієнтації полярних молекул (етап 3).

Неполярні молекули типу Cl_2 , N_2 , Ar , Kr пов'язані між собою слабкими дисперсійними силами.



Від індукційної ця взаємодія відрізняється тим, що миттєві дипольні моменти у неполярних молекул утворюються значно складніше і на суттєво менший час. Саме тому речовини з таким типом міжчастинкової взаємодії мають низькі температури фазових переходів.

Інформація про тип міжчастинкових взаємодій у рідині дозволяє спрогнозувати розчинність речовин у відповідному розчиннику. Так, у розчинниках з переважно орієнтаційною взаємодією (високе значення діелектричної проникності речовини) будуть добре розчинятись речовини з іонним та полярним ковалентним зв'язком. Навпаки, у розчинниках з переважно дисперсійною взаємодією (низьке значення діелектричної проникності) добре розчинятимуться речовини з малополярними зв'язками.

4.2. Запитання для самоконтролю

1. Що називають хімічним зв'язком?
2. Яка причина утворення хімічного зв'язку?
3. Чим визначають тип хімічного зв'язку? Які його різновиди?
4. Який різновид хімічного зв'язку називають ковалентним зв'язком?
5. Які характеристики ковалентного хімічного зв'язку і в чому їх

суть?

6. Що таке полярний і неполярний ковалентний зв'язок?
7. Який механізм утворення ковалентного зв'язку називають обмінним, а який донорно-акцепторним?
8. Чим визначають валентність елементів?
9. У чому суть властивостей ковалентного зв'язку?
10. Який ковалентний зв'язок називають σ -, а який π -зв'язком?
11. Яку просторову будову мають молекули типу A_2 , AB , B_2 , A_2B , A_3B ? Електрони одного чи різних підрівнів центрального атома беруть участь в утворенні молекул A_2B , A_3B ?
12. Яке явище називають гібридизацією валентних орбіталей центрального атома і які її типи?
13. Яку просторову будову мають молекули типу AB_2 , AB_3 , AB_4 ?
14. Що таке $ВЕН$, $ЕН$, $\Delta ВЕН$ елемента і як на їх основі визначають ступінь полярності (іонності) зв'язку?
15. Яку властивість ковалентного зв'язку називають здатністю до поляризації?
16. Що таке диполь, електричний момент диполя?
17. Який ковалентний зв'язок називають локалізованим, а який делокалізованим?
18. Який хімічний зв'язок називають іонним і які його властивості?
19. Що таке металічний зв'язок і де він реалізується?
20. Чи можна сказати, що металічний зв'язок з одного боку, подібний до ковалентного, а з іншого – до іонного зв'язків?

4.3. Індивідуальні завдання за темою: «Хімічний зв'язок та міжмолекулярна взаємодія»

1. Визначити довжину ковалентного зв'язку в молекулах та ковалентні радіуси атомів (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 – Варіанти завдань

Варі-	Довжина ковалентного зв'язку в молекулі ($d \cdot 10^{-10}$ м) та ковалентний радіус атома ($r \cdot 10^{-10}$ м)						
1	$d_{\text{H-F}} = 0,92$	$d_{\text{H-Cl}} = 1,28$	$d_{\text{H-I}} = 1,62$	$r_{\text{H}} = 0,3$	$r_{\text{F}} = ?$	$r_{\text{Cl}} = ?$	$r_{\text{I}} = ?$
2	$d_{\text{Br-Br}} = ?$	$d_{\text{H-Br}} = ?$	–	$r_{\text{Br}} = 1,14$	$r_{\text{H}} = 0,3$	–	–
3	$d_{\text{C-C}} = 1,54$	$d_{\text{Cl-Cl}} = 1,99$	$d_{\text{Cl-ClCCl}_4} = ?$	–	–	–	–
4	$d_{\text{H-H}} = 0,74$	$d_{\text{C-C}} = 1,54$	$d_{\text{S-S}} = 1,92$	$d_{\text{H-SH}_2\text{S}} = ?$	$d_{\text{C-HCH}_4} = ?$	–	–
5	$d_{\text{H-H}} = 0,74$	$d_{\text{O-O}} = 1,2$	$d_{\text{N-N}} = 1,09$	$d_{\text{H-OH}_2\text{O}} = ?$	$d_{\text{H-NNH}_3} = ?$	$r_{\text{O}} = ?$	$r_{\text{N}} = ?$
6	$d_{\text{N-N}} = 1,09$	$d_{\text{O-O}} = 1,2$	$d_{\text{S-S}} = 1,92$	$d_{\text{N-ONNO}} = ?$	$d_{\text{S-OSO}} = ?$	$r_{\text{S}} = ?$	$r_{\text{O}} = ?$
7	$d_{\text{Cl-FClF}} = ?$	$d_{\text{I-ClI}_3} = ?$	$d_{\text{I-F}} = ?$	$r_{\text{Cl}} = 0,98$	$r_{\text{F}} = 0,62$	$r_{\text{I}} = 1,32$	–
8	$d_{\text{H-H}} = 1,6$	$d_{\text{H-HH}_2} = 0,74$	$d_{\text{H-ClHCl}} = ?$	$d_{\text{H-FHF}} = ?$	$r_{\text{Cl}} = ?$	$r_{\text{H}} = ?$	$r_{\text{F}} = ?$
9	$d_{\text{Cl-Cl}} = 0,74$	$d_{\text{Br-Br}} = 2,28$	$d_{\text{F-F}} = 1,42$	$d_{\text{Br-F}} = ?$	$d_{\text{H-F}} = ?$	$d_{\text{H-Br}} = ?$	$r_{\text{F}} = ?$
10	$d_{\text{Cl-Cl}} = 1,99$	$d_{\text{H-H}} = 0,74$	$d_{\text{I-I}} = 2,67$	$d_{\text{Cl-FCl}_3} = ?$	$d_{\text{H-I}} = ?$	$d_{\text{H-Cl}} = ?$	$r_{\text{I}} = ?$
11	$d_{\text{Br-Br}} = 1,99$	$d_{\text{O-O}} = 1,2$	$d_{\text{Cl-OCl}_2\text{O}} = ?$	$r_{\text{Cl}} = ?$	$r_{\text{O}} = ?$	–	–
12	$d_{\text{H-H}} = 0,74$	$d_{\text{Cl-Cl}} = 1,99$	$d_{\text{O-O}} = 1,2$	$d_{\text{H-OH}_2\text{O}} = ?$	$d_{\text{H-ClHCl}} = ?$	$d_{\text{Cl-O}} = ?$	–
13	$d_{\text{C-O}} = 2,28$	$d_{\text{O-O}} = 1,2$	$d_{\text{Br-OBBr}_2\text{O}} = ?$	$r_{\text{Br}} = ?$	$r_{\text{O}} = ?$	–	–
14	$d_{\text{C-C}} = 0,74$	$d_{\text{Br-Br}} = 2,28$	$d_{\text{O-O}} = 1,2$	$d_{\text{H-OH}_2\text{O}} = ?$	$d_{\text{H-BrHBr}} = ?$	$d_{\text{Br-O}} = ?$	–
15	$d_{\text{C-C}} = 1,2$	$r_{\text{F}} = 0,62$	$r_{\text{H}} = 0,3$	$d_{\text{H-O}} = ?$	$d_{\text{H-F}} = ?$	$d_{\text{O-FOF}_2} = ?$	–
16	$d_{\text{N-N}} = 1,54$	$d_{\text{Br-Br}} = 2,28$	$d_{\text{H-H}} = 0,74$	$d_{\text{C-HCH}_4} = ?$	$d_{\text{C-BrCBr}_4} = ?$	$d_{\text{H-BrHBr}} = ?$	$r_{\text{Br}} = ?$
17	$d_{\text{N-N}} = 1,54$	$d_{\text{I-I}} = 2,27$	$d_{\text{O-O}} = 2,1$	$d_{\text{C-O}} = ?$	$d_{\text{C-ICI}_4} = ?$	$d_{\text{I-OI}_2\text{O}} = ?$	$r_{\text{I}} = ?$
18	$d_{\text{N-N}} = 1,09$	$d_{\text{Cl-Cl}} = 1,99$	$d_{\text{O-O}} = 2,1$	$d_{\text{N-O}} = ?$	$d_{\text{N-ClNCl}_3} = ?$	$d_{\text{Cl-OCl}_2\text{O}} = ?$	$r_{\text{Cl}} = ?$
19	$d_{\text{N-N}} = 1,09$	$d_{\text{Br-Br}} = 2,28$	$d_{\text{O-O}} = 2,1$	$d_{\text{N-BrNBr}_3} = ?$	$d_{\text{N-O}} = ?$	$d_{\text{O-BrBr}_2\text{O}} = ?$	$r_{\text{N}} = ?$
20	$d_{\text{N-N}} = 1,09$	$d_{\text{I-I}} = 2,67$	$d_{\text{H-H}} = 0,74$	$d_{\text{N-INI}_3} = ?$	$d_{\text{N-HNH}_3} = ?$	$d_{\text{H-I}} = ?$	$r_{\text{N}} = ?$
21	$d_{\text{S-S}} = 1,92$	$d_{\text{F-F}} = 1,42$	$d_{\text{H-H}} = 0,74$	$d_{\text{S-FSF}_2} = ?$	$d_{\text{H-F}} = ?$	$d_{\text{H-SH}_2\text{S}} = ?$	$r_{\text{S}} = ?$
22	$d_{\text{S-S}} = 1,92$	$d_{\text{Cl-Cl}} = 1,99$	$d_{\text{O-O}} = 2,1$	$d_{\text{S-OSO}} = ?$	$d_{\text{S-ClSCl}_4} = ?$	$d_{\text{Cl-OCl}_2\text{O}} = ?$	$r_{\text{O}} = ?$
23	$d_{\text{N-FNF}_3} = 1,16$	$d_{\text{N-ClNCl}_3} = 1,52$	$d_{\text{N-INI}_3} = 1,8$	$r_{\text{N}} = 0,54$	$r_{\text{Cl}} = ?$	$r_{\text{I}} = ?$	–
24	$d_{\text{S-S}} = 1,92$	$d_{\text{S-ClSCl}_4} = 1,94$	$d_{\text{S-FSF}_6} = 1,58$	$r_{\text{N}} = 0,96$	$r_{\text{Cl}} = ?$	$r_{\text{F}} = ?$	–
25	$d_{\text{C-C}} = 1,54$	$d_{\text{C-BrCBr}_4} = 1,91$	$d_{\text{Cl-Cl}_4} = 2,09$	$r_{\text{O}} = 0,77$	$r_{\text{Br}} = ?$	$r_{\text{I}} = ?$	–

4.3.2. Визначити ентальпію утворення речовин чи енергію зв'язку (табл. 4.2)

Таблиця 4.2 – Варіанти завдань

Варіант	Речовина	Ентальпія утворення речовини, ΔH°_{298} кДж/моль	Вид зв'язку					Фазовий перехід
			Енергія зв'язку ΔH°_{298} кДж/моль					Ентальпія ΔH°_{298} кДж/моль
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	NH ₃ (г)	-46,2	N≡N	N-H				
			946	?				
2	BN(г)	?	N≡N	B≡N				B(кр) → B(г)
			946	389				562
3	NO(г)	90,3	N≡N	O-O	N=O			
			946	499	?			
4	SO ₂ (г)	?	O-O	S=O				S(кр) → S(г)
			499	522				279
5	IF ₅ (г)	-834	I-I	F-F				I ₂ (кр) → I ₂ (г)
			?	159				213
6	CO(г)	?	O-O	C=O				C(гр) → C(г)
			499	460				716
7	HCl(г)	-92,3	H-H	H-Cl	Cl-Cl			
			436	?	242			
8	NO ₂ (г)	?	N≡N	O-O	N=O			
			946	499	631			
9	C ₂ H ₄ (г)	55	C=C	H-H	C-H			C(гр) → C(г)
			588	436	?			716
10	PH ₃ (г)	?	H-H	P-H				P(гр) → P(г)
			436	321				315
11	C ₂ N ₂ (г)	307	N≡N	C-C	C≡N			C(гр) → C(г)
			946	?	459			716
12	PCl ₃ (г)	?	Cl-Cl	P-Cl				P(гр) → P(г)
			242	289				315
13	CO ₂ (г)	-394	O-O	C=O				C(гр) → C(г)
			499	?				716
14	COCl ₂ (г)	?	H-H	C=O	Cl-Cl	C-Cl		C(гр) → C(г)
			436	400	242	345		716
15	NOCl(г)	52,5	N≡N	N-Cl	Cl-Cl	O-O	N=O	
			946	?	242	499	631	

Продовження табл. 4.2.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
16	$\text{N}_2\text{H}_4(\text{r})$?	N–N	H–H	N–H	$\text{N}\equiv\text{N}$		
			176	436	385	946		
17	$\text{H}_2\text{O}(\text{r})$	242	H–H	H–H	H–O			
			436	436	?			
18	$\text{H}_2\text{S}(\text{r})$?	H–H	S–H				$\text{S}(\text{кр}) \rightarrow \text{S}(\text{r})$
			436	349				279
19	$\text{HF}(\text{r})$	–269	H–H	F–F	H–F			
			436	159	?			
20	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{r})$	–89,7	H–H	C–C	C–H			$\text{C}(\text{гр}) \rightarrow \text{C}(\text{r})$
			436	?	411			716
21	CH_2Cl_2	?	H–H	Cl–Cl	C–H	C–Cl		$\text{C}(\text{гр}) \rightarrow \text{C}(\text{r})$
			436	242	411	345		716
22	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{r})$	226,8	H–H	C–H	$\text{C}\equiv\text{C}$			$\text{C}(\text{гр}) \rightarrow \text{C}(\text{r})$
			436	411	?			716
23	CH_3Br	?	H–H	Br–Br	C–H	C–Br		$\text{C}(\text{гр}) \rightarrow \text{C}(\text{r})$
			436	194	411	295		716
24	$\text{BH}_3(\text{r})$	92	H–H	B–H				$\text{B}(\text{кр}) \rightarrow \text{B}(\text{r})$
			436	?				562
25	$\text{SiH}_4(\text{r})$?	H–H	Si–H				$\text{Si}(\text{кр}) \rightarrow \text{Si}(\text{r})$
			436	302				452

4.3.3. Визначити

а) міру полярності, ступінь іонності хімічного зв'язку в молекулах (табл. 4.3, графа А), використовуючи таблицю відносних електронегативностей, наведену в додатках;

б) за графою А геометричну форму молекули;

в) за графою А можливий тип взаємодії між молекулами заданих речовин у пароподібному стані;

г) за графою Б можливість існування частинки; ступінь окиснення і ковалентність центрального атома існуючої частинки;

д) за графою В скласти енергетичну схему утворення молекули, енергетичного розміщення σ - і π -зв'язків у частинці; кількість і форму молекулярних орбіталей.

Таблиця 4.3 – Варіанти завдань

№ варіанта	A	Б	В
1	HCl, H ₂ Te	NH ₄ ⁺	H ₂
2	H ₂ S, MgCl ₂	NH ₅ ²⁺	F ₂
3	Cl ₂ , CH ₄	AlCl ₄	N ₂
4	N ₂ , CCl ₄	AlCl ₆ ³⁻	Li ₂
5	ClF, SiF ₄	BF ₄	Br ₂
6	Br ₂ , ClF ₃	BF ₅ ²⁻	C ₂
7	PH ₃ , BrF ₃	CH ₅	N ₂ ⁺
8	BeCl ₂ , H ₃ N	SiCl ₄	HCl
9	H ₂ O, PCl ₃	SiCl ₅	He
10	SiH ₄ , NF ₃	BF ₆ ³⁻	Ne ₂
11	HBr, BCl ₃	PF ₄	HF
12	I ₂ , BeCl ₂	NF ₄	CO
13	AsH ₃ , H ₂ Se	BeF ₄ ²⁻	He ²⁺
14	BBr ₃ , HI	XeF ₄	NO
15	HBr, CF ₄	HeF	HBr
16	HI, H ₃ N	HeH	I ₂
17	PCl ₃ , BeF ₂	[Co(H ₂ O) ₆] ³⁺	F ₂ ⁺
18	NF ₃ , H ₂ O	[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	Ne ₂
19	ClF ₃ , H ₂	BH ₄	H ₂ ⁺
20	BrF ₃ , Cl ₂	FeCl ₄ ²⁻	N ₂
21	HI, N ₂	HeH	NO
22	SiH ₄ , BeF ₂	SiCl ₄	CO
23	NF ₃ , H ₂ O	XeF ₄	HF
24	ClF ₃ , H ₂ S	BF ₄	Br ₂
25	BrF ₃ , H ₂ Te	PF ₄	He

4.4. Розв'язання типових задач

Приклад 1. Визначити довжину ковалентного зв'язку в молекулі ICl і ковалентні радіуси атомів I та Cl, якщо $d_{\text{I-I}} = 2,67$, $d_{\text{Cl-Cl}} = 1,99$.

Розв'язання.

Ковалентний радіус атома – це половина довжини ковалентного зв'язку між атомами одного й того самого елемента в молекулі типу A_2 :

$$r_{A-A} = \frac{d_{A-A}}{2},$$

де d_{A-A} – довжина зв'язку в молекулі.

Відстань між атомами різних елементів, наприклад, у сполуках типу АВ, тобто довжину зв'язку d_{AB} приблизно можна обчислити, як суму ковалентних радіусів (r) атомів сполуки:

$$d_{A-B} = r_{A-A} + r_{B-B} = \frac{d_{A-A} + d_{B-B}}{2}.$$

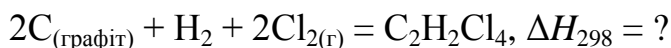
Тоді довжина зв'язку у сполуці ICl дорівнює

$$d(\text{ICl}) = \frac{d_{\text{Cl-Cl}} + d_{\text{I-I}}}{2} = \frac{(1,99 + 2,67) \cdot 10^{-10}}{2} = 2,33 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

Приклад 2. Визначити ентальпію утвор. молекули тетрахлоретану $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, якщо енергія зв'язку $\Delta H^\circ_{298}(\text{H-H}) = 436$ кДж/моль, $\Delta H^\circ_{298}(\text{C-H}) = 411$ кДж/моль, $\Delta H^\circ_{298}(\text{C-Cl}) = 345$ кДж/моль, $\Delta H^\circ_{298}(\text{C-C}) = 347$ кДж/моль, $\Delta H^\circ_{298}(\text{Cl-Cl}) = 242$ кДж/моль. Фазовий перехід $\text{C}(\text{гр}) \rightarrow \text{C}(\text{г})$. Ентальпія $\Delta H^\circ_{298} = 716$ кДж/моль.

Розв'язання.

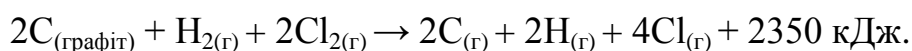
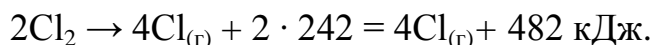
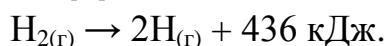
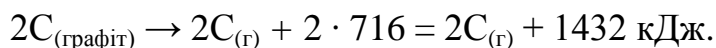
Сполука $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ містить атоми трьох елементів: Карбону, Гідрогену, Хлору. Гіпотетично її можна добути із таких простих речовин:



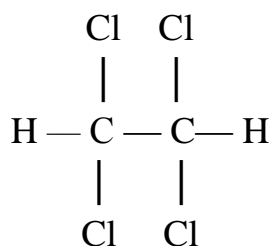
Схожість усіх хімічних реакцій полягає в розриві зв'язків у молекулах вихідних речовин (енергія витрачається) та в утворенні нових зв'язків (енергія виділяється). У розглянутих випадках це молекули Гідрогену і Хлору, тобто речовини з молекулярною структурою. Щодо Карбону (графіт), то це речовина з не молекулярною структурою і для розриву зв'язків між атомами необхідно перевести Карбон у газоподібний стан.

Під утворенням «нових» зв'язків розуміють утворення зв'язків у молекулах продуктів реакції. У випадках, що розглядаються, це зв'язки у молекулі тетрахлоретану ($C_2H_2Cl_4$), тобто зв'язки типу C–C, C–Cl та C–H.

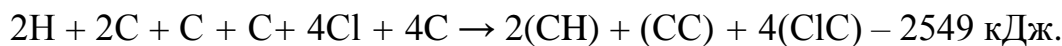
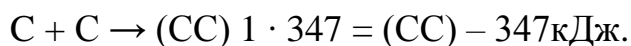
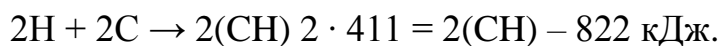
Визначимо енергію, яка використовується на розрив усіх зв'язків у молекулах вихідних речовин:



Обчислимо енергію, яка виділяється при утворенні всіх зв'язків у молекулах продукту реакції. Для цього стану складемо його графічну формулу:



Із неї бачимо, що в результаті реакції утворились чотири зв'язки C–Cl, один зв'язок C–C і два зв'язки C–H. Обчислимо енергію, яка виділилася при їх утворенні:



Знаходимо тепер ентальпію утворення всіх зв'язків сполуки. Для цього складаємо енергію, яка виділилася при утворенні нових зв'язків, і енергію, яка витрачається на розрив старих зв'язків: $-2549 + 2350 = -199 \text{ кДж/моль}$.

Приклад 3. Визначити міру полярності і ступінь іонності хімічного зв'язку в молекулах AlH_3 , H_2S , PH_3 , використовуючи таблицю відносних електронегативностей, наведену в додатках.

Розв'язання.

Міру полярності хімічного зв'язку визначають за різницею значень відносних електронегативностей (ВЕН) атомів, що утворюють зв'язок. Для цього необхідно скористатися даними таблиці електронегативності атомів елементів (див. додаток). ВЕН позначають грецькою літерою χ (капа), а різницю електронегативностей $\Delta\chi$.

Алюміній йодид AlI_3 $\chi_{\text{Al}} = 1,6$; $\chi_{\text{I}} = 2,6$; $\Delta\chi = 1$.

Сірководень H_2S $\chi_{\text{H}} = 2,1$; $\chi_{\text{S}} = 2,6$; $\Delta\chi = 0,5$.

Фосфін PH_3 $\chi_{\text{P}} = 2,2$; $\chi_{\text{H}} = 2,1$; $\Delta\chi = 0,1$.

Бачимо, що максимальне значення $\Delta\chi$ у AlI_3 , тому цей зв'язок є найполярнішим. Знаючи значення $\Delta\chi$ можна приблизно оцінити ступінь іонності зв'язку, яку виражають у відсотках. Велике значення $\Delta\chi$ указує на значне зміщення зв'язуючої узагальненої двохелектронної хмари до ядра атома з більшим значенням електронегативності. Проте у зв'язку з тим, що в природі немає елемента, χ якого дорівнювала б нулю, немає і сполук, де мав би місце повний перехід зв'язуючих електронів на орбіталі атома з більшим значенням χ . Отже, чисто іонного зв'язку бути не може. Ступінь іонності ковалентного зв'язку залежно від елементів можна оцінити, використовуючи табл. 4.4.

Таблиця 4.4 – Ступінь іонності ковалентного зв'язку

$\Delta\chi$	Ступінь іонності, %	$\Delta\chi$	Ступінь іонності, %	$\Delta\chi$	Ступінь іонності, %	$\Delta\chi$	Ступінь іонності, %
0,2	1	1,0	22	1,8	55	2,6	82
0,4	4	1,2	30	2,0	65	2,8	86
0,6	9	1,4	49	2,2	70	3,0	89
0,8	45	1,6	47	2,4	76	3,2	92

Таким чином, ступінь іонності зв'язку AlI 22 %, зв'язку HS 6,5 %; зв'язку PH_3 приблизно 0,5 %.

Приклад 4. Визначити ступінь окиснення всіх атомів, а також ковалентність центрального атома в частинках AlI_3 , H_2S , PH_3 .

Розв'язання.

Використаємо таблицю додатків та знайдемо ВЕН Алюмінію, Йоду, Гідрогену, Сульфур і Фосфору. Вони відповідно дорівнюють: 1,6; 2,6; 2,1; 2,6; 2,2. У сполуці AlI_3 – Йод, у сполуці H_2S – Сульфур, у сполуці PH_3 – Фосфор мають негативний ступінь окиснення, тобто їм відповідають більші значення електронегативностей, Йод має негативний ступінь окиснення -1 , Сульфур -2 , Фосфор -3 . Виходячи з того, що електричний заряд молекули дорівнює нулю, отримаємо для AlI_3 $x + 3(-1) = 0$, для H_2S $2x + (-2) = 0$, для PH_3 $(-3) + 3x = 0$.

Центральним атомом складної речовини називають атом, ступінь окиснення якого по модулю, тобто за абсолютним значенням, у цій речовині найбільший. Виходячи з цього дійдемо висновку, що центральним атомом у AlI_3 є Алюміній, у H_2S – Сульфур, у PH_3 – Фосфор.

У загальному випадку ковалентність визначається кількістю орбіталей, які беруть участь у створенні ковалентного зв'язку. Ступінь окиснення Алюмінію дорівнює $+3$. Це означає, що три електрони атома алюмінію зміщені до атома Йоду, тобто в утворенні сполуки AlI_3 беруть участь три електрони Алюмінію.

Для наочності розглянемо будову зовнішнього енергетичного рівня атома Алюмінію, електрони якого беруть участь в утворенні зв'язку: $_{13}\text{Al } 3s^2 3p^1$, а $\text{Al}^* 3s^1 3p_x^1 3p_y^1$. Таким чином, для того, щоб атом Алюмінію утворив три ковалентних зв'язки з трьома атомами Йоду, він повинен перейти у збуджений стан (Al^*).

З наведених схем бачимо, що в утворенні ковалентного зв'язку в сполуках у атома Алюмінію беруть участь три орбіталі: одна $3s$ і дві $3p$, тобто ковалентність атома Алюмінію в сполуках дорівнює трьом. Використовуючи такі ж міркування відносно H_2S і PH_3 , дійдемо висновку, що центральним атомом цих речовин є відповідно Сульфур і Фосфор, а ковалентність цих атомів дорівнює двом і трьом.

Приклад 5. Визначити геометричну форму молекул AlI_3 , H_2S і PH_3 .

Розв'язання.

Для визначення геометричної форми молекули необхідно встановити, до якого типу молекул A_2 , AB , B_2 , A_2B , A_3B , AB_3 чи AB_4 належать мо-

лекули заданих речовин (А – атом менш електронегативного елемента, В – атом більш електронегативного елемента). Якщо це молекули типу A_2 , АВ чи B_2 , то вони двохатомні, а всі двохатомні молекули мають лінійну форму (рис. 4.5).

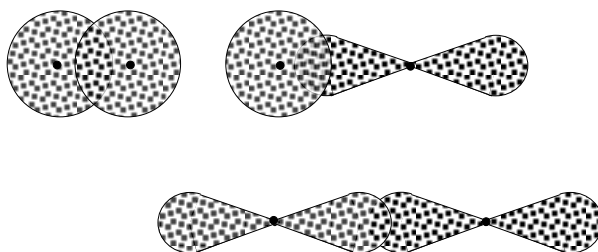


Рисунок 4.5 – Різновиди двохатомних молекул

Якщо молекули складаються з більш ніж двох атомів, то для визначення їх геометричної форми необхідно:

1. Знайти центральний атом і його валентність. У молекулі AlH_3 центральним атомом є Al, його валентність III, в молекулі H_2S – це S, його валентність II, а в молекулі PH_3 – це P, його валентність III.

2. Скласти електронну і електроннографічну формули тих енергетичних рівнів центрального атома, електрони яких беруть участь в утворенні хімічних зв'язків.

Оскільки Al, S, P елементи головних підгруп, то їх валентні електрони розміщені тільки на зовнішньому енергетичному рівні. Виходячи з цього, електронні та електроннографічні формули зовнішніх енергетичних рівнів матимуть такий вигляд, як це показано на рис. 4.6.

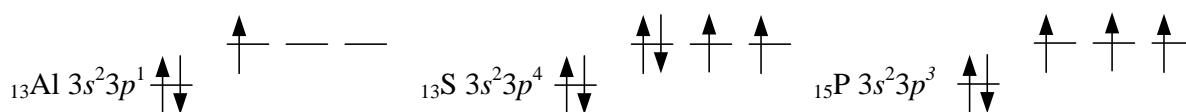


Рисунок 4.6 – Електронні та електроннографічні формули Алюмінію, Сульфуру та Фосфору

1. Порівняти валентність центрального атома в молекулі з кількістю його неспарених електронів у нормальному стані (оскільки в утворенні ковалентного зв'язку за обмінним механізмом беруть участь тільки неспарені електрони взаємодіючих атомів). Якщо ж кількість неспарених електронів

центрального атома в нормальному стані не сходяться з його валентністю в молекулі, то спостерігається гібридизація його валентних орбіталей, якщо ж сходяться, то гібридизація відсутня.

AlI₃. У даному випадку для атома Алюмінію кількість неспарених електронів у нормальному стані дорівнює одиниці, а валентність його в AlI₃ III. Щоб мати три неспарених електрони, атом Алюмінію повинен перейти у збуджений стан: $_{13}\text{Al}^*$. У такому випадку в утворенні зв'язку мають брати участь один *s* і два *p*-електрони, тобто орбіталі різної форми і різної енергії. Виходячи з рівноцінності всіх трьох зв'язків у молекулі AlI₃ слід припустити гібридизацію одного *s* і двох *p*-електронів, тобто sp^2 -гібридизацію атомних орбіталей центрального атома Al. Остання, як відомо, приводить до утворення молекули з валентним кутом 120° (рис. 4.7).

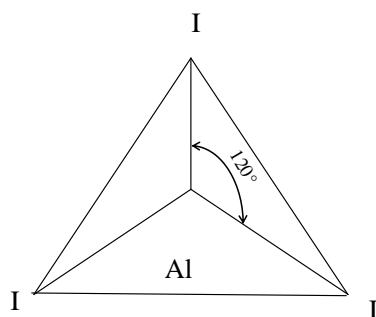


Рисунок 4.7 – Молекула плоскотрикутної форми з валентним кутом 120°

H₂S. Для атома Сірки кількість неспарених електронів у нормальному стані збігається з його валентністю в H₂S. Оскільки обидва неспарених електрони орієнтовані за двома взаємоперпендикулярними осями *x* і *y*, молекула H₂S матиме кутову форму з валентним кутом 90°.

BeCl₂. Електроннографічна формула зовнішнього енергетичного рівня атома Берилію центрального атома молекули BeCl₂ зображена на рис. 4.8.

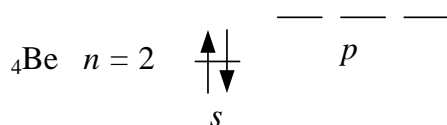


Рисунок 4.8 – Електроннографічна формула валентного рівня атома Берилію

З наведених схем видно, що в основному стані атом Берилію нульвалентний, оскільки не має спарених електронів, а в молекулі BeCl_2 він дво-валентний. Отже, при утворенні молекули атом Берилію перейшов у збуджений стан. Схематично це можна зобразити так, як це показано на рис. 4.9.

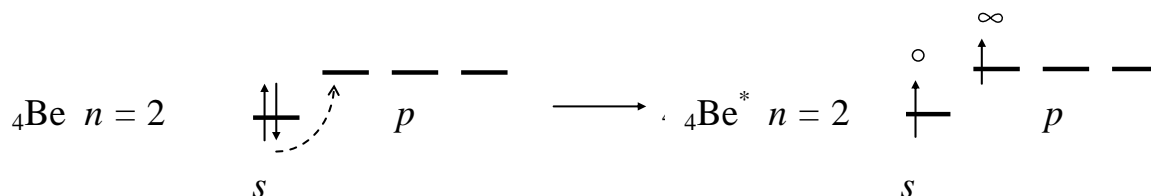


Рисунок 4.9 – Електроннографічна формула валентного рівня атома Берилію в основному та збудженому Be^* станах

Аналізуючи наведену електроннографічну формулу зовнішнього рівня атома Берилію бачимо, що на відміну від попередніх (H_2S , PH_3), коли в утворенні хімічного зв'язку брали участь неспарені електрони лише одного підрівня (p -підрівня), в утворенні молекули BeCl_2 беруть участь електрони різних підрівнів: s і p . Також маємо так звану sp -гібридизацію електронних орбіталей. Із двох різних за формою орбіталей утворюються також дві, але вже однакові за формою і симетрично розміщені у просторі електронні орбіталі (рис. 4.10).

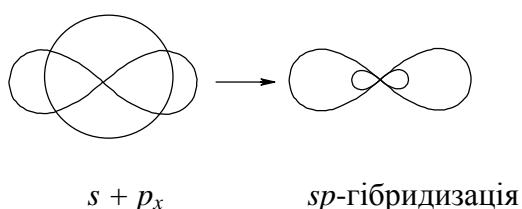


Рисунок 4.10 – (s -орбіталь з p -орбітальною) \rightarrow дві sp -орбіталі

Ураховуючи, що при утворенні молекули BeCl_2 кожна p -орбіталь перекривається однією sp -орбітальною атома Хлору вздовж лінії осі, доходимо висновку, що молекула BeCl_2 має лінійну форму (рис. 4.11).

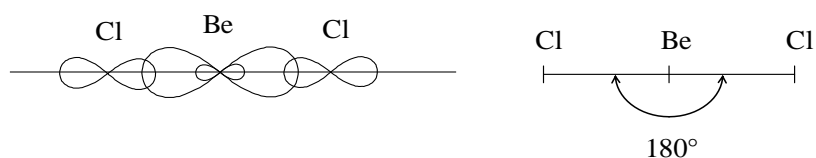


Рисунок 4.11 – Лінійна форма молекули BeCl_2

BCl_3 . Електроннографічна формула зовнішнього енергетичного рівня атома бору центрального атома молекули BCl_3 зображена на рис. 4.12.

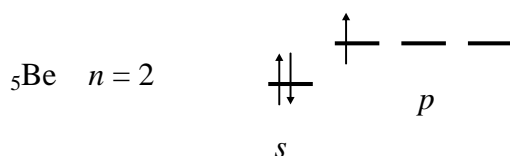


Рисунок 4.12 – Електроннографічна формула зовнішнього рівня атома Бору

З наведених схем бачимо, що в основному стані Бор одновалентний, оскільки має тільки один неспарений електрон, а в молекулі BCl_3 атом Бору тривалентний. Це означає, що цей атом перейшов у збуджений стан. Схематично це можна зобразити так, як показано на рис. 4.13.

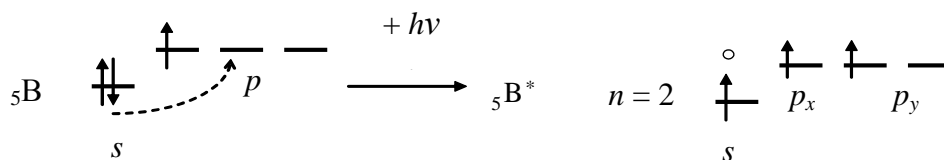


Рисунок 4.13 – Електроннографічна формула валентного рівня атома Бору в основному та збудженому станах

Аналіз наведеної електроннографічної структури зовнішнього енергетичного рівня атома Бору свідчить, що в утворенні молекули BCl_3 так само, як в утворенні молекули BeCl_2 , беруть участь електрони різних під-рівнів: одна s -орбіталь і дві p -орбіталі, але в цьому випадку відбувається sp^2 -гібридизація електронних орбіталей атома Бору. В результаті неї з трьох різних за формою орбіталей утворюються також три, але однакових за формою і симетрично розміщених у просторі (рис. 4.14).

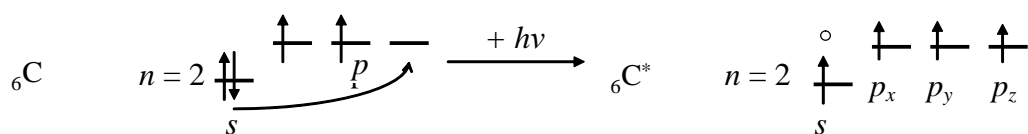


Рисунок 4.17 – Електроннографічна формула зовнішнього рівня атома Карбону у збудженому стані

Із аналізу наведеної електроннографічної формули зовнішнього енергетичного рівня атома Карбону випливає, що в утворенні молекули CCl_4 беруть участь електрони різних підрівнів: одна $2s$ -орбіталь і три $2p$ -орбіталі.

У результаті спостерігається sp^3 -гібридизація електронних орбіталей, при якій з чотирьох різних за формою і орієнтацією у просторі орбіталей утворюються також чотири, але вже однакові за формою і симетрично розміщені у просторі електронні орбіталі (рис. 4.18).

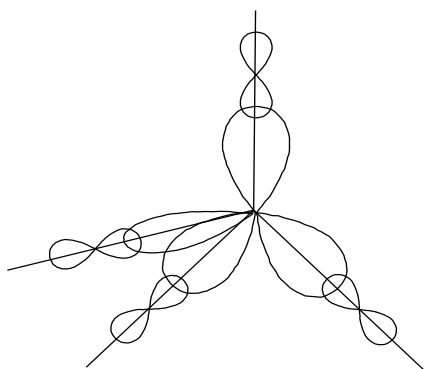


Рисунок 4.18 – $s + p_x + p_y + p_z$ -орбіталі \rightarrow чотири орбіталі sp^3

Враховуючи, що при утворенні молекули CCl_4 кожна гібридна орбіталь атома Карбону перекривається однією $3p$ -орбіталлю атома Хлору за осями гібридних орбіталей, доходимо висновку, що молекула CCl_4 має форму тетраедра, в якому кут між осями гібридних орбіталей дорівнює $109^\circ 28'$ (рис. 4.19).

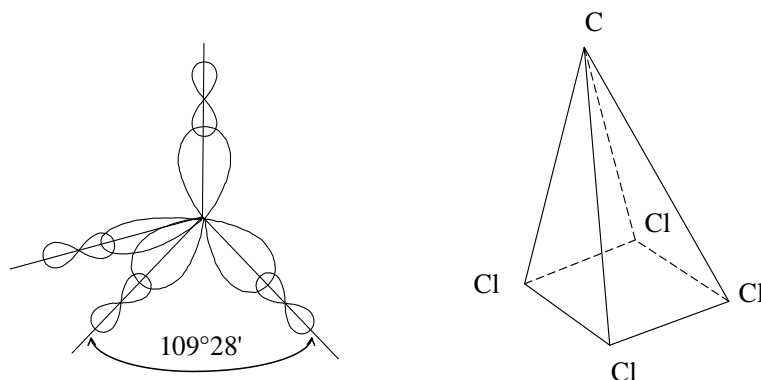


Рисунок 4.19 – Молекула CCl_4 у формі тетраедра (sp^3 -гібридизація)

З наведеного можна зробити висновок, що гібридизація валентних орбіталей центрального атома існує, коли кількість неспарених електронів центрального атома у нормальному стані не відповідає його валентності в даній сполуці.

Приклад 6. Визначити тип взаємодії між молекулами AlI_3 , H_2S , PH_3 у газовому стані.

Розв'язання.

Утворення водневого зв'язку можливе тільки між молекулами, до складу яких входить атом Гідрогену. Проте між молекулами H_2S і PH_3 водневий зв'язок не утворюється, тому що до їх складу не входить жодний з трьох найелектронегативніших елементів: Флуор, Оксиген або Нітроген.

При утворенні зв'язку в молекулі AlI_3 відбувається sp^2 -гібридизація атомних орбіталей центрального атома (алюмінію). Внаслідок такої гібридизації молекула AlI_3 має плоскотрикутну форму з кутом 120° з симетричним розподілом зв'язків, тому ця молекула неполярна (рис. 4.20).

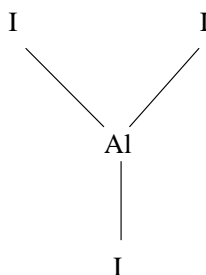
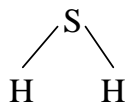


Рисунок 4.20 – Плоскотрикутна форма молекули AlI_3

Між неполярними молекулами може спостерігатися дисперсійна взаємодія за рахунок виникнення миттєвих мікродиполів. Молекула має кутову форму:



Такі молекули полярні. Отже, між ними можлива орієнтаційна взаємодія. Між молекулами AlI_3 і H_2S може бути індукційна взаємодія. Внаслідок того, що під дією поля молекули H_2S у AlI_3 виникає тимчасовий електронний момент диполя, взаємодія постійного (у H_2S) і індукованого (у AlI_3) диполів і приводить до індукційної міжмолекулярної взаємодії.

Приклад 7. Визначити, чи може існувати частинка $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Розв'язання. Визначити можливість існування частинки тієї чи іншої будови можна, виходячи із такої властивості атома, як насичуваність, тобто здатність атомів утворювати обмежену кількість ковалентних зв'язків. В утворенні зв'язків можуть брати участь орбіталі, які мають неспарені електрони (механізм); орбіталі, які мають спарені електрони чи так звані неподілені електронні пари (донорно-акцепторний механізм); вільні орбіталі (донорно-акцепторний механізм).

Центральним атомом частинки $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ є іон Cr^{3+} , валентними орбіталями якого можуть бути $3d$ -орбіталі третього енергетичного рівня і $4s$ -, $4p$ -, $4d$ -, $4f$ -орбіталі четвертого енергетичного рівня відповідно до схеми (рис. 4.21)

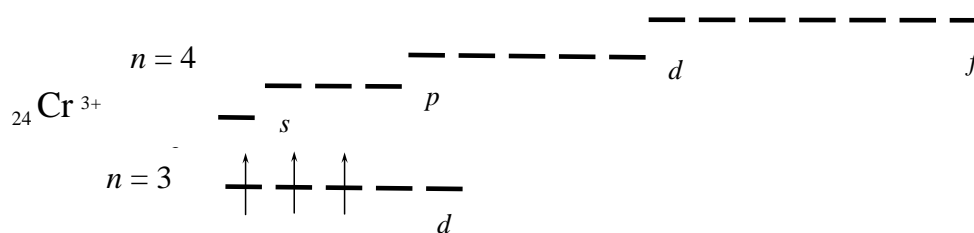


Рисунок 4.21 – Електроннографічна формула валентних орбіталей атома Хрому

Таким чином, іон Cr^{3+} згідно з методом валентних зв'язків може утворювати три ковалентних зв'язки за обмінним механізмом та 16 кова-

лентних зв'язків за донорно-акцепторним механізмом, тобто всього 19 ковалентних зв'язків.

У частинці $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ іон Cr^{3+} утворює шість ковалентних зв'язків з молекулами H_2O за донорно-акцепторним механізмом, використовуючи для цього дві вільні $3d$ -, одну $4s$ - та три $4p$ -орбіталі. Таким чином, існування частинки $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ можливе.

При цьому іони Cr^{3+} є акцепторами, а атоми Оксигену молекули H_2O – донорами електронних пар, що можна схематично зобразити так, як це показано на рис. 4.22.

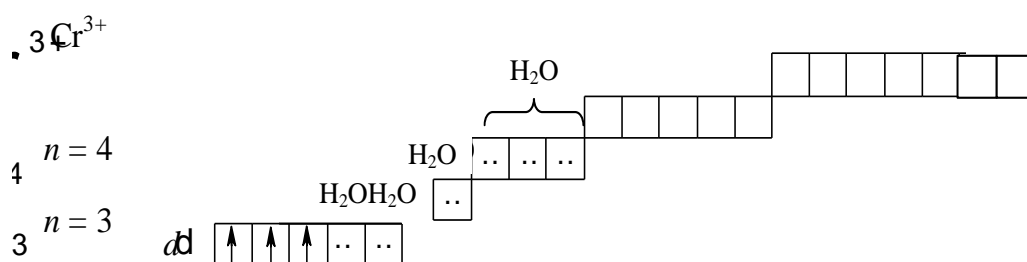


Рисунок 4.22 – Донорно-акцепторна взаємодія в частинці $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Приклад 8. Визначити кількість і форму молекулярних орбіталей (МО) і побудувати діаграму енергетичного розташування σ -і π -зв'язків у молекулах F_2 і H_2O .

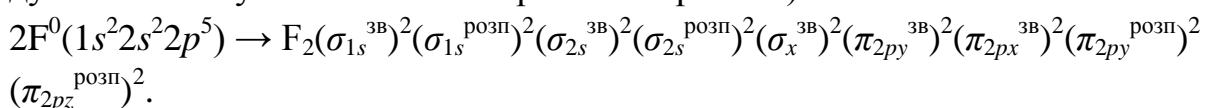
Розв'язання. Молекула Флуору – гомоядерна, а молекула води – гетероядерна. Спочатку розподіляємо електрони на молекулярних орбіталях у гомоядерній молекулі F_2 .

Слід пам'ятати, що у методі МО молекула розглядається як єдина система ядер та електронів. При утворенні молекули виникають молекулярні орбіталі двох типів: зв'язуючі і розпушуючі. Якщо при утворенні молекули з атомів перехід електрона на молекулярну орбіталь супроводжується виділенням енергії (екзотермічний), то така молекулярна орбіталь буде зв'язуючою, якщо потребує енергії (ендотермічний) – розпушуючою. Електрони в молекулах розподіляються на σ -, π - та δ -молекулярних орбіталях. Перша (σ -орбіталь) може бути скомбінована з s -атомних орбіталей, причому утворюються молекулярні орбіталі двох типів: зв'язуючі $\sigma^{3\text{в}}$ і розпушуючі $\sigma^{\text{розп}}$: $\sigma_{1s}^{3\text{в}}$ і $\sigma_{1s}^{\text{розп}}$ (або $\sigma_{2s}^{3\text{в}}$ і $\sigma_{2s}^{\text{розп}}$).

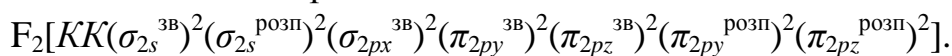
Орбіталі σ -молекулярні можуть бути утворені і перекриванням $2p_x$ -атомних орбіталей. При перекриванні $2p_y$ і $2p_z$ атомних орбіталей утворюються π_y - і π_z -молекулярні орбіталі.

Порядок розміщення електронів на молекулярних орбіталях такий самий, що і у випадку атомних орбіталей: перш за все заповнюються орбіталі з більш низькою енергією згідно з принципом Паулі і правилом Гунда.

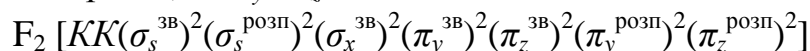
Молекула Флуору F_2 містить два атоми, в неї 18 електронів. Рівняння реакції утворення молекули F_2 із атомів і розміщення електронів на молекулярних орбіталях згідно з методом МО можна записати так (цифра за дужкою показує кількість електронів на орбіталі):



У молекулі Флуору елемента другого періоду електрони першого енергетичного рівня (тобто K рівня) не беруть участі в утворенні хімічного зв'язку. Тому часто в електронних формулах молекул указують розподіл на молекулярних орбіталях лише валентних електронів. Причому квантовий рівень позначають літерою K :



Для скорочення запису електронної формули молекули молекулярні орбіталі зовнішнього енергетичного рівня, або валентні молекулярні орбіталі зображують без позначення номера рівня в індексі, валентні молекулярні орбіталі σ_{ns} просто σ_s , орбіталі σ_{np_x} — σ_x , а π_{np_y} — і π_{np_z} — молекулярні орбіталі зовнішнього рівня, як π_y і π_z :



Енергетична схема заповнення електронами МО у молекулі Флуору показана на рис. 4.23.

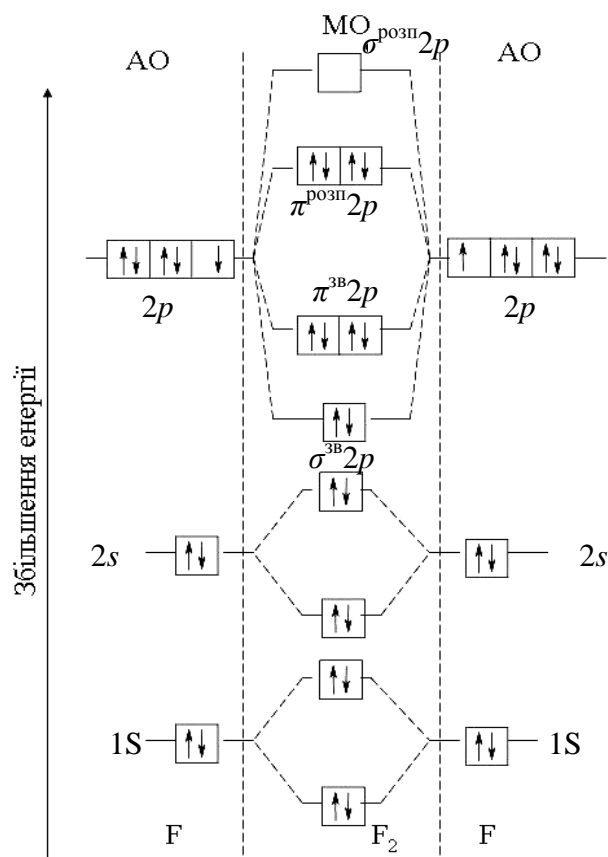


Рисунок 4.23 – Енергетична схема утворення молекули Флору

Оскільки перекривання $1s$ - та $2s$ -орбіталей порівняно з орбіталями $2p$ не дуже значне, то частіше на енергетичних схемах обмежуються показом тієї частини енергетичної схеми, де в утворенні зв'язку беруть участь лише $2p$ -орбіталі.

У молекулі F_2 усі електрони спарені, отже, ця молекула діамагнітна. Молекули, іони або частинки, які мають неспарені електрони, називають парамагнітними.

Енергетична схема заповнення електронами МО у молекулі води зображена на рис. 4.24.

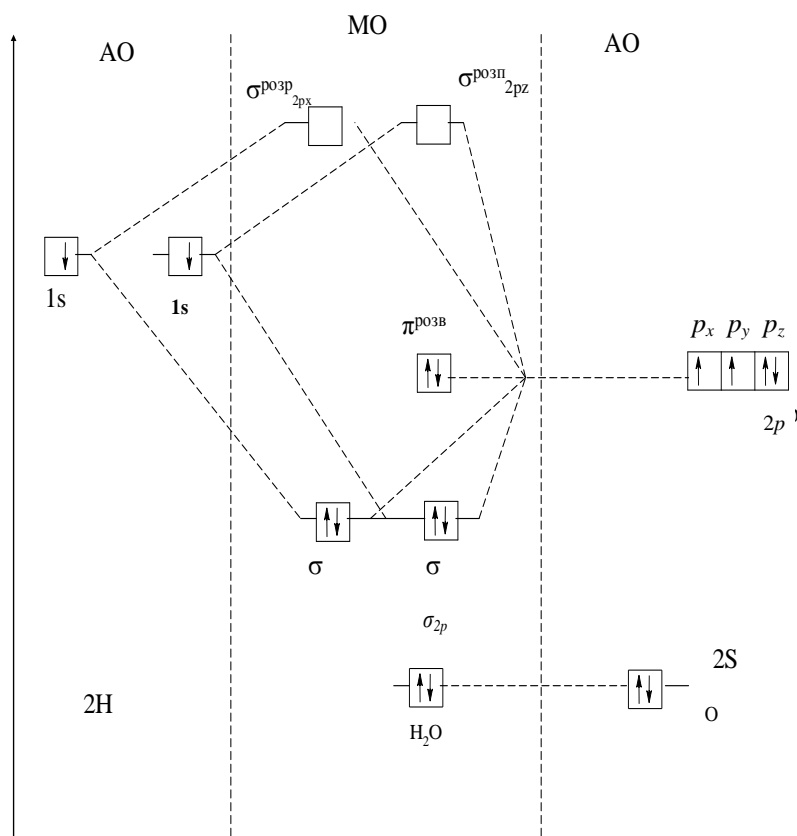
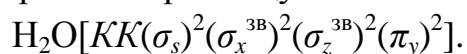


Рисунок 4.24 – Енергетична схема утворення молекули води

У молекулі води вісім валентних електронів: шість належать атому Оксигену ($2s^2 2p^4$) і два – двом атомам Гідрогену (по $1s^1$). Молекулярні орбіталі води утворюються за рахунок перекривання $2s$ - і $2p$ -орбіталей атома Оксигену і $1s$ -орбіталі двох атомів Гідрогену. Всього утворюється шість валентних молекулярних орбіталей (кількість молекулярних орбіталей у зовнішньому енергетичному рівні молекули дорівнює сумі валентних атомних орбіталей атомів, що її утворюють).

При перекриванні $2p_x$ орбіталі атома Оксигену з $1s$ -орбіталлю атома Гідрогену утворюються дві молекулярні орбіталі σ_x^{3B} і σ_x^{3B*} . Перекриття $2p_z$ -орбіталі атома Оксигену з $1s$ -орбіталлю другого атома Гідрогену приводить до утворення ще двох молекулярних орбіталей: σ_z^{3B} і σ_z^{3B*} . $2p_y$ - та $2s$ -орбіталі атома оксигену не перекриваються з $1s$ -орбіталями атомів гідрогену і тому вони не зв'язуючі. Вісім валентних електронів у молекулі води на молекулярних орбіталях розміщуються так:



5. ЕНЕРГЕТИКА ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

Основні поняття термодинаміки. Внутрішня енергія та ентальпія. Теплові ефекти хімічних реакцій. Теплоти утворення та згоряння хімічних сполук. Закони термохімії. Термохімічні розрахунки.

5.1. Теоретичні положення

Взаємний перехід різних форм енергії у процесах, або енергетику будь-якого процесу вивчає термодинаміка. Енергетичні зміни у хімічних системах (хімічні реакції, фазові переходи, адсорбція та ін.) вивчає хімічна термодинаміка. У більшості випадків ці зміни супроводжуються виділенням або поглинанням теплоти. У хімії системою називають речовину або сукупність речовин, які відокремлені від зовнішнього середовища.

Класифікація термодинамічних систем:

- відкрита – можливий обмін з зовнішнім середовищем речовиною та енергією;
- замкнута – із зовнішнім середовищем можливий обмін тільки енергією;
- ізольована – із зовнішнім середовищем не відбувається обмін ні енергією, ні речовиною.

Під час хімічних реакцій відбувається утворення продуктів реакції і вихідних речовин внаслідок перебудови електронних структур атомів, іонів і молекул, яка приводить до виділення або поглинання теплоти, світла, електричного струму та інших форм енергії.

Реакції, які супроводжуються виділенням теплоти, називаються *екзотермічними*, а реакції, що супроводжуються поглинанням теплоти, – *ендотермічними*.

Фізичні величини, які визначають стан системи, називаються параметрами стану (температура, тиск, об'єм, склад системи, кількість речовини i -го компонента n_i). *Фактори, які характеризують енергетичний стан системи, і зміни, що відбуваються в ній та не залежать від шляху переходу системи з одного стану в інший, називають функціями стану. До них*

належать внутрішня енергія (U), ентальпія (H), ентропія (S), ізобарно-ізотермічний потенціал (енергія Гіббса) (G).

Внутрішня енергія (U) – це сума енергій теплового руху молекул, внутрішньомолекулярної енергії та енергії міжмолекулярної взаємодії без урахування потенціальної та кінетичної енергії системи як цілого. Кількість теплоти (Q), що виділяється або поглинається системою у вигляді теплоти (Q) та механічної роботи (A), дорівнює зміні повної енергії системи (ΔU) при переході системи з одного стану в інший:

$$\Delta U = Q + A.$$

Процеси, які відбуваються за сталого тиску, називають *ізобарними*, а за сталого об'єму – *ізохорними*, за сталої температури – *ізотермічними*.

Процеси, які відбуваються за сталого тиску, називають *ізобарними*, а за сталого об'єму – *ізохорними*, за сталої температури – *ізотермічними*.

Під час ізохорного процесу, коли $\Delta V = 0$, система не виконує зовнішньої роботи, пов'язаної із зміною об'єму ($A = 0$), вся теплота, що виділяється або поглинається системою, тобто тепловий ефект реакції приводить до зміни внутрішньої енергії:

де Q_v – тепловий ефект реакції при $V = \text{const}$.

$$\begin{aligned} Q_v &= U_2 - U_1 = \Delta U; \\ A &= p(V_2 - V_1) = p\Delta V. \end{aligned}$$

При $\Delta U > 0$ система поглинає енергію ззовні, тоді $Q_v < 0$ (ендотермічна реакція), при $\Delta U < 0$ система виділяє енергію у зовнішнє середовище, і тепловий ефект $Q_v > 0$ (екзотермічна реакція).

Під час ізобарного процесу, крім зміни внутрішньої енергії, в системі за рахунок зміни об'єму виконується певна робота, яка дорівнює добутку тиску p на зміну об'єму системи ΔV :

$$A = p\Delta V.$$

Отже, для ізобарного процесу тепловий ефект реакції (Q_p) дорівнює:

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U + p\Delta V, \\ Q_p &= (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \end{aligned}$$

Прийнявши, що

$$U + pV = H,$$

матимемо:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H,$$

де величина H має назву ентальпії, або теплоємності системи та має розмірність енергії (кДж).

Позитивна величина зміни ентальпії $\Delta H > 0$ відповідає збільшенню ентальпії, або поглинанню теплоти системою ($Q_v < 0$). Негативна зміна ентальпії $\Delta H < 0$ відповідає зменшенню ентальпії, або виділенню теплоти системою ($Q_v > 0$).

Отже, при ізохорному процесі тепловий ефект реакції дорівнює зміні внутрішньої енергії ΔU , а при ізобарному – зміні ентальпії системи ΔH .

Між внутрішньою енергією і ентальпією системи є зв'язок:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V.$$

Оскільки переважна більшість хімічних реакцій відбувається саме при сталому тиску, то для характеристики енергетичних ефектів застосовують зміну ентальпії ΔH ($\Delta H > 0$ – ендотермічні реакції, $\Delta H < 0$ – екзотермічні реакції).

Стандартний тепловий ефект процесу (ΔH^0_{298}) визначають за стандартних умов ($p = 101,3$ кПа, $T = 298$ К) і відносять до одного моля речовини.

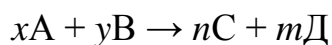
Одним із законів термодинаміки є Закон Гесса (1840): сумарний тепловий ефект ряду послідовних хімічних реакцій дорівнює сумарному тепловому ефекту будь-якого іншого ряду реакцій з тими самими початковими і кінцевими продуктами реакції, або тепловий ефект хімічної реакції не залежить від шляху її перебігу, а залежить лише від природи та стану вихідних речовин і продуктів реакції.

Тепловий ефект реакції утворення одного моля будь-якої сполуки з простих речовин називають теплотою (ентальпією) утворення. Теплоти утворення простих речовин вважають такими, що дорівнюють нулю. Якщо речовина існує в кількох алотропних видозмінах, то за нуль приймають теплоту утворення модифікації, стійкої за стандартних умов (графіт, білий фосфор, ромбічна сірка тощо). Ентальпія утворення сполук, виміряна за стандартних умов, називають стандартними і позначають ΔH^0_{f298} .

Відповідно до закону Гесса, тепловий ефект реакції дорівнює сумі теплоти утворення продуктів реакції за винятком теплоти утворення вихідних речовин з урахуванням коефіцієнтів у рівнянні хімічної реакції:

$$\Delta H^0_{x.p} = \sum n \Delta H^0_{f \text{ прод.реак}} - \sum n \Delta H^0_{f \text{ вих.реч}}$$

Для реакції у загальному вигляді



$$\Delta H^0_{x.p} = (n \Delta H^0_{fC} + m \Delta H^0_{fD}) - (x \Delta H^0_{fA} + y \Delta H^0_{fB})$$

Теплові ефекти реакцій між органічними сполуками можна також визначити за допомогою ентальпій згоряння $\Delta H_{\text{згор}}$. Тоді використовують другий висновок із закону Гесса. Тепловий ефект реакції ($\Delta H_{x.p}$) дорівнює сумі ентальпій згоряння вихідних речовин за винятком суми ентальпій згоряння продуктів реакції. Ентальпією згоряння називають тепловий ефект згоряння 1 моль речовини в атмосфері чистого кисню (до найвищого ступеня окиснення).

Для кількісної оцінки відносної ймовірності двох станів системи, або для оцінки ступеня неупорядкованості, введено функцію – ентропію S . Основна властивість ентропії: у будь-якій замкнутій системі, що змінює свій стан у бік рівноваги, ентропія обов'язково зростає. Згідно з II законом термодинаміки при будь-яких самодовільних змінах в ізольованій системі ентропія зростає.

Перехід системи з більш упорядкованого в менш упорядкований стан супроводжується збільшенням ентропії, тобто ентропія є мірою неупорядкованості системи. Чим більше значення ентропії, тим більш неупорядкована система, і вона характеризує рух частинок речовини. Ентропія зростає при розчиненні речовин, плавленні, випарюванні, нагріванні, розширенні газу, при ослабленні або розриві зв'язків між атомами тощо. Ентропія зростає також при ускладненні молекул. Ентропія зменшується з упорядкуванням системи: при конденсації, кристалізації, стисканні, полімеризації, зміцненні зв'язків тощо. Чим більша твердість речовини, тим менша ентропія. Ентропія речовин у аморфному та склоподібному стані більша, ніж у кристалічному. Число можливих мікростанів, які відповідають даному макростану, називають термодинамічною ймовірністю його стану W . Ентропія пов'язана з термодинамічною ймовірністю реалізації даного стану системи рівнянням Больцмана:

$$S = K \ln W,$$

де K – стала Больцмана.

Ентропію S , Дж/(мольК), відносять до певної кількості речовини і до певних умов так само, як і ентальпію.

Термодинамічну функцію $\Delta S_{x.p}$ розраховують за тим же самим принципом що й $\Delta H_{x.p}$, як наслідок із закону Гесса:

$$\Delta S^0_{x.p} = \sum n \Delta S^0_{\text{прод.реак}} - \sum n \Delta S^0_{\text{вих.реч}}$$

n – коефіцієнт у рівнянні хімічної реакції.

За III законом термодинаміки при абсолютному нулі ентропія чистого ідеального кристала дорівнює нулю. Виходячи з цього, можна обчислити абсолютні значення ентропії при різних температурах.

Отже, ймовірність стану речовини (газу, рідини, кристала) можна характеризувати як певну властивість систем, яка кількісно виражається ентропією.

На перебіг хімічного процесу можуть впливати два фактори: ентальпійний та ентропійний.

Більшість процесів ґрунтується на двох явищах, які відбуваються одночасно: зміні упорядкування системи і передаванні енергії. З одного боку, система прагне перейти до упорядкованості (агрегації), зменшення H . Кількісно це визначається через тепловий ефект, тобто значенням ΔH і називається ентальпійним фактором. Самодовільному перебігу сприяє зменшення ентальпії системи, тобто від'ємне значення ΔH . Для хімічних перетворень це, як правило, означає утворення більш складних частинок з менш складних. З іншого боку, система прагне перейти до неупорядкованості.

Тобто самодовільний перебіг процесу характеризується збільшенням ентропії, або додатним значенням ΔS . Додатна величина ΔS свідчить про тенденцію частинок до подрібнення. Як бачимо, ентальпійний і ентропійний фактори мають протилежний характер. Взагалі можливість самодовільного перебігу хімічного процесу визначають енергією Гіббса:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Так, за нуль приймають ΔG утворення простих речовин H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 , Br_2 тощо. Корисну роботу утворення інших речовин розраховують відносно таких умов: концентрації всіх компонентів реакції (в умовах нерівноважної системи) беруть такими, що дорівнюють одиниці – 1 моль/л,

$T = 298 \text{ К}$ і $p = 101,3 \text{ кПа}$. Таке значення енергії Гіббса називають стандартною енергією Гіббса $\Delta G_{f,298}^0$ і розраховують згідно з рівнянням

$$\Delta G_{\text{х.р}}^0 = \sum n \Delta G_{f, \text{прод.реак}}^0 - \sum n \Delta G_{f, \text{вих.реч}}^0.$$

Умовою принципової можливості перебігу реакції є від'ємне значення ΔG , тобто $\Delta G < 0$.

Якщо величина ΔG процесу додатна, тобто $\Delta G > 0$, то перебіг реакції неможливий.

При $\Delta G = 0$ система перебуває в стані хімічної рівноваги. Зміна температури та інших параметрів спричиняє зміну ΔG і тим самим зумовлює зміну висновків про можливість перебігу реакції. В умовах рівноваги ($\Delta G = 0$) можна визначити температуру рівноваги:

$$T_{\text{рівн}} = \frac{\Delta H}{\Delta S}.$$

Отже, знак функції ΔG можна передбачити на основі аналізу знаків двох функцій (ΔH і ΔS) з урахуванням температурного фактору.

Таблиця 5.1 – Імовірність напряму перебігу хімічних реакцій

Знак термодинамічної функції			Принципова можливість та умови перебігу реакції
ΔH	ΔS	ΔG	
$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$	Можлива за будь-якої температури
$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G > 0$	Принципово неможлива, можлива у зворотному напрямку
$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G < 0$ $\Delta G > 0$	Можлива за умови низьких температур $T < T_{\text{рівн}}$
$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$ $\Delta G > 0$	Можлива за умови високих температур $T > T_{\text{рівн}}$

Кількісною характеристикою стану хімічної рівноваги є константа рівноваги K . Вона залежить тільки від природи реагуючих речовин і температури.

Із термодинаміки ідеальних газів випливає, що

$$\Delta G_T^0 = -RT \cdot \ln K_T$$

$$\Delta G_T^0 = -0,019TK_T,$$

де R – молярна газова стала, що дорівнює $8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

5.2. Запитання для самоконтролю

1. Що таке термодинамічна система?
2. Які реакції називають екзотермічними, а які – ендотермічними?
3. Яка система називається ізольованою, закритою, відкритою?
4. Що таке термодинамічна функція стану системи?
5. Які бувають термодинамічні функції стану системи, одиниці їх вимірювання?
6. Як формулюється I закон термодинаміки?
7. Як формулюється II закон термодинаміки?
8. Що називають внутрішньою енергією, ентальпією, стандартною ентальпією утворення речовини?
9. Які величини називаються термодинамічними параметрами системи?
10. Який зв'язок між внутрішньою енергією, ентальпією та тепловими ефектами хімічних процесів при сталому об'ємі та сталому тиску?
11. Як формулюється закон Гесса?
12. Які термохімічні розрахунки можна виконувати за законом Гесса?
13. Що називають тепловим ефектом хімічної реакції?
14. Що називають ентропією?
15. Що таке ентальпійний та ентропійний фактори хімічного процесу?
16. Які термодинамічні умови хімічної рівноваги?
17. Яке співвідношення існує між константою рівноваги та стандартною зміною енергії Гіббса реакції?

5.3. Індивідуальні завдання за темою: «Енергетика хімічних процесів»

5.3.1. Не проводячи розрахунків, визначити, де знак зміни ентропії хімічної реакції зменшується ($\Delta S < 0$) (завдання у вашому варіанті табл. 5.2)

Таблиця 5.2 – Варіанти завдань

Варіант	Реакції
1	а) $\text{NH}_{3(\text{r})} \rightarrow \text{N}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})}$ б) $\text{CuO}_{(\text{к})} + \text{H}_{2(\text{r})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{p})} + \text{Cu}_{(\text{к})}$ в) $\text{H}_2\text{O}_{(\text{к})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{p})}$
2	а) $\text{NO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightarrow \text{NO}_{2(\text{r})}$ б) $\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{p})} + \text{SO}_{2(\text{r})}$ в) $\text{NH}_4\text{NO}_{3(\text{к})} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$
3	а) $\text{CO}_{2(\text{к})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{r})}$ б) $\text{C}_{(\text{графіт})} + \text{CO}_{2(\text{r})} \rightarrow \text{CO}_{(\text{r})}$ в) $\text{HCl}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightarrow \text{Cl}_{2(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$
4	а) $\text{C}_2\text{H}_{4(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ б) $\text{NH}_{3(\text{r})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{p})} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4(\text{к})}$ в) $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} \rightarrow \text{HCl}_{(\text{r})}$
5	а) $\text{CH}_{4(\text{r})} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})}$ б) $\text{CH}_{4(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})} \rightarrow \text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})}$ в) $\text{NH}_{3(\text{r})} + \text{HCl}_{(\text{r})} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{к})}$
6	а) $\text{CaO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{r})} \rightarrow \text{CaCO}_{3(\text{к})}$ б) $\text{C}_2\text{H}_{4(\text{r})} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{6(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})}$ в) $\text{H}_2\text{O}_{(\text{p})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$
7	а) $\text{C}_{(\text{графіт})} + \text{H}_{2(\text{r})} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_{2(\text{r})}$ б) $\text{Al}_{(\text{к})} + \text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{к})} \rightarrow \text{Cr}_{(\text{к})} + \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{к})}$ в) $\text{NH}_{3(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{p})} + \text{N}_{2(\text{r})}$
8	а) $\text{C}_{(\text{графіт})} + \text{CO}_{2(\text{r})} \rightarrow \text{CO}_{(\text{r})}$ б) $\text{ZnS}_{(\text{к})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightarrow \text{ZnO}_{(\text{к})} + \text{SO}_{2(\text{r})}$ в) $\text{ZnSO}_{4(\text{к})} \rightarrow \text{ZnO}_{(\text{к})} + \text{SO}_{3(\text{r})}$
9	а) $\text{SiCl}_{4(\text{p})} + \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{к})} \rightarrow \text{AlCl}_{3(\text{к})} + \text{SiO}_{2(\text{к})}$ б) $\text{NH}_{3(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{p})} + \text{N}_{2(\text{r})}$ в) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11(\text{к})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{p})}$
10	а) $\text{Sn}_{(\text{к})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{p})} \rightarrow \text{SnSO}_{4(\text{p})} + \text{H}_{2(\text{r})}$ б) $\text{NH}_4\text{NO}_{2(\text{p})} \rightarrow \text{N}_{2(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{p})}$ в) $\text{H}_{2(\text{r})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{r})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{p})}$

Продовження таблиці 5.2

Варіант	Реакції
11	а) $\text{CaO}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)} \rightarrow \text{CaCO}_{3(к)}$ б) $\text{N}_2\text{O}_{4(г)} \rightarrow \text{NO}_{2(г)}$ в) $\text{CO}_{(г)} + \text{SO}_{2(г)} \rightarrow \text{S}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)}$
12	а) $\text{NH}_4\text{HCO}_{3(к)} \rightarrow \text{NH}_{3(г)} + \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ б) $\text{Al}_2\text{O}_{3(к)} + \text{SO}_{3(г)} \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(к)}$ в) $\text{H}_{2(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \rightarrow \text{HCl}_{(г)}$
13	а) $\text{CaO}_{(к)} + \text{H}_2\text{O}_{(п)} \rightarrow \text{Ca(OH)}_{2(к)}$ б) $\text{MgO}_{(к)} + \text{H}_2\text{O}_{(п)} \rightarrow \text{Mg(OH)}_{2(к)}$ в) $\text{Fe}_2\text{O}_{3(к)} + \text{SO}_{3(г)} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{3(к)}$
14	а) $\text{Zn}_{(к)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(п)} \rightarrow \text{ZnSO}_{4(п)} + \text{H}_2(г)$ б) $\text{H}_2\text{S}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(п)} + \text{S}_{(к)}$ в) $\text{MgO}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)} \rightarrow \text{MgCO}_{3(к)}$
15	а) $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_{2(к)} \rightarrow \text{CaCO}_{3(к)} + \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ б) $\text{CaCO}_{3(к)} + \text{HCl}_{(п)} \rightarrow \text{CaCl}_{2(п)} + \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ в) $\text{CO}_{2(г)} + \text{Ca(OH)}_{2(п)} \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_{2(п)}$
16	а) $\text{CaO}_{(к)} + \text{H}_2\text{O}_{(п)} \rightarrow \text{Ca(OH)}_{2(к)}$ б) $\text{MnO}_{2(к)} + \text{C}_{(к)} \rightarrow \text{Mn}_{(к)} + \text{CO}_{(г)}$ в) $\text{SO}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow \text{SO}_{3(г)}$
17	а) $\text{CaCO}_{3(к)} + \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(п)} \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_{2(п)}$ б) $\text{SiO}_{2(к)} + \text{C}_{(к)} \rightarrow \text{Si}_{(к)} + \text{CO}_{(г)}$ в) $\text{SiO}_{2(к)} + \text{Mg}_{(к)} \rightarrow \text{Si}_{(к)} + \text{MgO}_{(к)}$
18	а) $\text{Si}_{(к)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow \text{SiO}_{2(к)}$ б) $\text{SiO}_{2(к)} + \text{NaOH}_{(п)} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_{3(к)} + \text{H}_2\text{O}_{(п)}$ в) $\text{SiO}_{2(к)} + \text{CaO}_{(к)} \rightarrow \text{CaSiO}_{3(к)}$
19	а) $\text{Na}_2\text{SiO}_{3(к)} + \text{HCl}_{(п)} \rightarrow \text{NaCl}_{(к)} + \text{H}_2\text{SiO}_{3(к)}$ б) $\text{CaO}_{(к)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \rightarrow \text{Ca(OH)}_{2(к)}$ в) $\text{MgCO}_{3(к)} \rightarrow \text{MgO}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)}$
20	а) $\text{Ca(OH)}_{2(к)} + \text{MgCl}_{2(к)} \rightarrow \text{CaCl}_{2(к)} + \text{Mg(OH)}_{2(к)}$ б) $\text{Ca(OH)}_{2(к)} + \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(п)} \rightarrow \text{CaCO}_{3(к)} + \text{H}_2\text{O}_{(п)}$ в) $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_{2(к)} + \text{Ca(OH)}_{2(к)} \rightarrow \text{Mg(OH)}_{2(к)} + \text{CaCO}_{3(к)} + \text{H}_2\text{O}_{(п)}$

Закінчення таблиці 5.2

Варіант	Реакції
21	а) $C_2H_{4(g)} \rightarrow C_6H_{6(g)} + H_{2(g)}$ б) $Fe_2O_{3(k)} + SO_{3(g)} \rightarrow Fe_2(SO_4)_{3(k)}$ в) $NH_4NO_{2(p)} \rightarrow N_{2(g)} + H_2O_{(p)}$
22	а) $CO_{(r)} + Cl_{2(r)} \rightarrow COCl_{2(r)}$ б) $SiO_{2(k)} + C_{(k)} \rightarrow Si_{(k)} + CO_{(r)}$ в) $C_2H_{4(r)} + O_{2(r)} \rightarrow CO_{2(r)} + H_2O_{(r)}$
23	а) $C_2H_{4(r)} \rightarrow C_6H_{6(r)} + H_{2(r)}$ б) $Al_{(k)} + Cr_2O_{3(k)} \rightarrow Cr_{(k)} + Al_2O_{3(k)}$ в) $HCl_{(r)} + O_{2(r)} \rightarrow Cl_{2(r)} + H_2O_{(r)}$
24	а) $SO_{2(r)} + H_2S_{(r)} \rightarrow S_{(k)} + H_2O_{(p)}$ б) $Sn_{(k)} + H_2SO_{4(p)} \rightarrow SnSO_{4(p)} + H_{2(r)}$ в) $H_2O_{(k)} \rightarrow H_2O_{(p)}$
25	а) $CO_{(r)} + H_{2(r)} \rightarrow CH_{4(r)} + H_2O_{(r)}$ б) $ZnSO_{4(k)} \rightarrow ZnO_{(k)} + SO_{3(r)}$ в) $MgCO_{3(k)} \rightarrow MgO_{(k)} + CO_{2(r)}$

3.3.2. Зробити такі завдання:

– визначте зміну ентальпії та ентропії ($\Delta H^0_{x.p.}$, $\Delta S^0_{x.p.}$) реакції за стандартних умов, використовуючи додаток. Зробіть висновок щодо теплового ефекту реакції;

– використовуючи значення $\Delta H^0_{x.p.}$ та $\Delta S^0_{x.p.}$, зробіть аналіз щодо температурного інтервалу самодовільного перебігу реакції ($\Delta G^0_{x.p.}$). Як впливає на напрям перебігу реакції зміна температури?

– визначте зміну енергії Гіббса ($\Delta G^0_{x.p.}$) за стандартних умов. Чи співпадають ваші розрахунки з попередніми результатами аналізу;

– визначте рівноважну температуру реакції та температурний інтервал перебігу реакції;

– визначте кількість енергії, що виділяється або поглинається під час перебігу реакції, використовуючи дані табл. 5.3 про кількість речовини компонента А.

Таблиця 5.3 – Варіанти завдань

Варіант	<i>A</i>	<i>n</i> , моль	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>F</i>	<i>G</i>
1	Mn	0,12	H ₂ O	–	Mn(OH) ₂	H ₂	–
2	Cd	1,23	H ₂ SO ₄	–	CdSO ₄	H ₂	–
3	Ni	0,75	H ₂ O	O ₂	Ni(OH) ₂	–	–
4	Sn	3,40	HNO ₃ _{розв}	–	Sn(NO ₃) ₂	NO ₂	H ₂ O
5	Fe	2,84	H ₂ SO ₄ _{розв}	–	FeSO ₄	H ₂	–
6	Cu	1,69	HCl	O ₂	CuCl ₂	H ₂ O	–
7	Cr	0,91	HCl	–	CrCl ₃	H ₂	–
8	Zn	2,54	H ₂ O	–	Zn(OH) ₂	H ₂	–
9	Ag	3,05	HNO ₃ _{конц}	–	AgNO ₃	NO ₂	H ₂ O
10	Ni	1,82	H ₂ SO ₄ _{розв}	–	NiSO ₄	H ₂	–
11	Co	2,56	H ₂ O	–	Co(OH) ₂	H ₂	–
12	Pb	0,48	HNO ₃ _{конц}	–	Pb(NO ₃) ₂	NO ₂	H ₂ O
13	Bi	3,15	H ₂ SO ₄	–	Bi ₂ (SO ₄) ₃	H ₂	–
14	Cr	1,63	H ₂ O	–	Cr(OH) ₃	H ₂	–
15	Al	2,78	HCl	–	AlCl ₃	H ₂	–
16	Co	0,17	H ₂ SO ₄	–	CoSO ₄	H ₂	–
17	Bi	3,19	HNO ₃ _{конц}	–	Bi(NO ₃) ₃	NO ₂	H ₂ O
18	Cu	1,08	H ₂ O	O ₂	Cu(OH) ₂	–	–
19	Cd	2,71	HNO ₃ _{конц}	–	Cd(NO ₃) ₂	NO ₂	H ₂ O
20	Sn	3,66	H ₂ O	O ₂	Sn(OH) ₂	–	–
21	Zn	0,42	HCl	–	ZnCl ₂	H ₂	–
22	Mn	4,14	HCl	O ₂	MnCl ₂	H ₂ O	–
23	Cd	2,92	HCl	O ₂	CdCl ₂	H ₂ O	–
24	Pb	1,38	H ₂ O	O ₂	Pb(OH) ₂	–	–
25	Au	0,72	HCl	O ₂	AuCl ₃	H ₂ O	–

5.4. Розв'язання типових задач

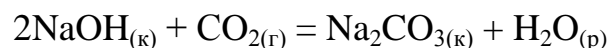
Приклад 1. Як зміниться ентропія при перетвореннях:



Розв'язання.

Перехід $\text{CaCO}_{3(\text{к})} \rightarrow \text{CaO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ супроводжується збільшенням не-впорядкованості системи, тому що утворюється газоподібна речовина $\text{CO}_{2(\text{г})}$. Ентропія системи збільшується, тобто $S_2 > S_1$ і $\Delta S > 0$.

Наприклад, для взаємодії CO_2 і NaOH :



$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{х.р}} &= (\Delta H_{\text{f Na}_2\text{CO}_3}^0 + \Delta H_{\text{f H}_2\text{O}}^0) - (2\Delta H_{\text{f NaOH}}^0 + \Delta H_{\text{f CO}_2}^0) = \\ &= (-1129,3 - 285,8) - (-2 \cdot 426,6 - 393,6) = -168,3 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Приклад 2. Визначити кількість теплоти, що виділяється при згорянні 112 дм^3 (н. у.) сірководню, якщо продуктами реакції є пари води і сульфур(IV) оксид. Термохімічне рівняння реакції горіння сірководню має вигляд:

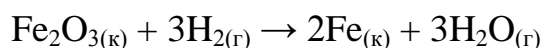


Розв'язання.

Як видно з термохімічного рівняння, при згорянні 2 моль, тобто $2 \cdot 22,4 \text{ дм}^3$ (н. у.), сірководню виділяється 1037,18 кДж теплоти. Тому кількість теплоти, що виділяється при згорянні $112 \text{ дм}^3 \text{ H}_2\text{S}$, може бути розрахована з пропорції:

$$\begin{aligned} \frac{44,8 \text{ дм}^3}{112 \text{ дм}^3} &= \frac{1037,18 \text{ кДж}}{x \text{ кДж}} \\ x &= \frac{112 \cdot 1037,18}{44,8} = 2592,95 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Приклад 3. Користуючись значеннями стандартних теплот утворення та абсолютних стандартних ентропій, обчислити зміну енергії Гіббса в реакції відновлення ферум(III) оксиду воднем і визначити можливість самодовільного перебігу цієї реакції за стандартних умов.



Розв'язання: Згідно з законами термодинаміки самодовільно можуть перебігати тільки ті реакції, які супроводжуються зменшенням енергії Гібса, тобто для яких $\Delta G < 0$.

Враховуючи, що



знаходимо $\Delta H^0_{\text{х.р}}$ и $\Delta S^0_{\text{х.р}}$ хімічної реакції.

$$\Delta H^0_{\text{х.р}} = \sum n \Delta H^0_{f \text{ прод.реак}} - \sum n \Delta H^0_{f \text{ вих.реч}}$$

$$\Delta S^0_{\text{х.р}} = \sum n \Delta S^0_{\text{прод.реак}} - \sum n \Delta S^0_{\text{вих.реч}}$$

Стандарті значення термодинамічних функцій знаходимо у додатках.

$$\begin{aligned} \Delta H^0_{\text{х.р}} &= [3 \cdot \Delta H^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) + 2 \cdot \Delta H^0(\text{Fe}_{(\text{к})})] - [\Delta H^0(\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})}) + 3 \cdot \Delta H^0(\text{H}_{2(\text{г})})] = \\ &= 3(-241,83) - (-822,1) = 96,6 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^0_{\text{х.р}} &= 2 \cdot 27,2 + 3 \cdot 188,72 - 89,96 - 3 \cdot 130,59 = 138,7 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} = \\ &= 0,1387 \text{ КДж/моль} \cdot \text{К} \end{aligned}$$

Знаходимо:

$$\Delta G^0_{\text{х.р}} = \Delta H^0_{\text{х.р}} + T \Delta S^0_{\text{х.р}} = 96,6 - 298 \cdot 0,1387 = 53,3 \text{ кДж/моль}$$

Оскільки $\Delta G > 0$, то довільний перебіг даної реакції за стандартних умов не можливий.

6. ХІМІЧНА КІНЕТИКА

Швидкість хімічних реакцій та фактори, що на неї впливають. Закон діючих мас. Залежність швидкості реакції від температури. Енергія активації хімічної реакції

6.1. Теоретичні положення

Перебіг хімічних процесів за певний час і за певних умов називається хімічною кінетикою.

Хімічні реакції можуть відбуватися як в гомогенній, так і в гетерогенній системі. Їх називають відповідно *гомогенними* та *гетерогенними* реакціями. Гомогенні реакції протікають між речовинами, що знаходяться в однакових фазах (однаковому агрегатному стані). Гетерогенні реакції відбуваються в неоднорідному середовищі між речовинами, які перебувають у різних фазах (газ і рідина, кристал і рідина тощо).

Якщо гомогенні реакції відбуваються у всьому об'ємі системи, то перебіг гетерогенних реакцій можливий лише на поверхні розділу фаз.

Фазою називають частину системи, що відрізняється за своїми фізичними або хімічними властивостями від інших частин системи і відокремлена від них поверхнею розподілу, при переході через яку властивості системи різко змінюються.

Швидкість хімічних реакцій характеризує інтенсивність хімічного процесу, тобто число елементарних актів взаємодії або розкладання за одиницю часу в одиниці об'єму (для гомогенних реакцій) – чи на одиницю поверхні розподілу фаз (для гетерогенних реакцій).

Для гомогенних процесів, що відбуваються без зміни об'єму, швидкість хімічної реакції визначають як зміну концентрацій реагуючих речовин або продуктів реакції за одиницю часу. Якщо зміну концентрації певної речовини позначити як різницю молярних концентрацій $C_2 - C_1$ відповідно за проміжок часу $\tau_2 - \tau_1$, то середня швидкість реакції становитиме:

$$V_{\text{сер}} = \pm \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}, \quad (6.1)$$

де $V_{\text{сер}}$ – середня швидкість хімічної реакції, моль/л·с.

Знак «+» означає, що швидкість реакції визначають за зміною концентрації однієї з вихідних речовин, а знак «–» означає, що швидкість реакції визначають за зміною концентрації одного з продуктів реакції. Швидкість хімічної реакції завжди додатна. ΔC буде тим менше, чим меншим буде проміжок часу $\Delta \tau$. Коли цей проміжок буде нескінченно малий, то відношення $\frac{\Delta C}{\Delta \tau}$ можна замінити на відношення $\frac{dc}{d\tau}$, і тоді швидкість реакції буде першою похідною від концентрації (C) за часом (τ):

$$V = \pm \frac{dc}{d\tau}. \quad (6.2)$$

Таку швидкість називають істинною, або миттєвою швидкістю реакції. Істинну швидкість реакції визначають як тангенс кута нахилу дотичної до кривої залежності концентрації від часу:

$$V = \pm \frac{dc}{d\tau} = \text{tg} \alpha. \quad (6.3)$$

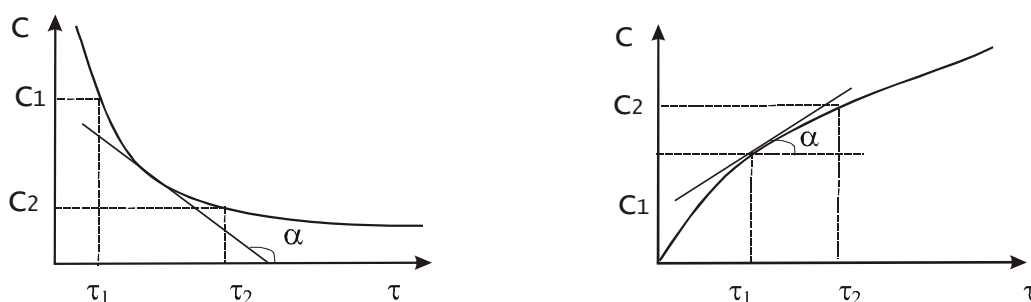


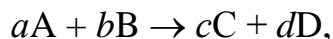
Рисунок 6.1 – Графіки залежності концентрації від часу для різних стадій хімічної реакції

Швидкість хімічних реакцій залежить від природи реагуючих речовин, їх концентрацій, температури, наявності каталізатора і деяких інших зовнішніх факторів.

Закон діючих мас (М.М. Бекетов, К.Г. Гульберг, П. Вааге): швидкість елементарної гомогенної хімічної реакції пропорційна добутку концентра-

цій реагуючих речовин у степенях, які дорівнюють коефіцієнтам, що стоять перед формулами речовин у відповідному рівнянні реакції.

Для реакції, перебіг якої можна виразити узагальненим рівнянням

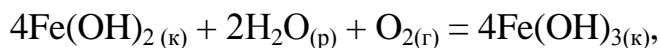


її швидкість, згідно із законом діючих мас, дорівнює

$$V = kC^a(A) \cdot C^b(B), \quad (6.4)$$

де $C(A)$ і $C(B)$ – молярні концентрації реагуючих речовин А і В; a і b – стехіометричні коефіцієнти у рівнянні реакції; k – коефіцієнт пропорційності між швидкістю і концентрацією.

Коефіцієнт k має назву константи швидкості реакції та дорівнює швидкості даної реакції, якщо концентрації речовин А і В дорівнюють одиниці. Константа швидкості за сталої температури є величина стала, яка характеризує природу реагуючих речовин. Вираз залежності швидкості реакції від концентрації називають *кінетичним рівнянням реакції*. У випадку гетерогенних реакцій, наприклад:



де у вираз кінетичного рівняння реакції не входять концентрації речовин, що знаходяться у більш конденсованому стані (твердому відносно рідкого, або рідкому відносно газоподібного),

$$V = k' \cdot C(\text{O}_2),$$

де k' – вважають як таку, що дорівнює $k' = k \cdot C^4(\text{Fe}(\text{OH})_2)C^2(\text{H}_2\text{O})$. Через те, що концентрацію пароподібних $\text{Fe}(\text{OH})_2$ і H_2O приймають сталими величинами, тобто такими, які не залежать від концентрації ферум дигідроксиду та води, то добуток $k \cdot C^4(\text{Fe}(\text{OH})_2) \cdot C^2(\text{H}_2\text{O})$ теж буде сталою величиною, що дорівнює k' .

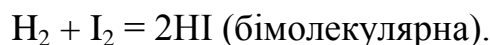
Суму показників степенів при концентраціях реагуючих речовин у рівнянні швидкості хімічної реакції (кінетичному рівнянні) називають кінетичним *порядком хімічної реакції*. Реакції, швидкість яких не залежить від концентрації реагуючих речовин, мають нульовий порядок. Для елементарних процесів показники степенів співпадають зі стехіометричними коефіцієнтами у рівнянні реакції. Якщо ж рівняння реакції не визначає її механізм, порядок реакції не залежить від стехіометричних коефіцієнтів і визначається експериментально. Він, як правило, може набувати дробових значень. Це пояснюють тим, що сумарне рівняння хімічної реакції не пока-

зує складності і багатостадійності процесу, який може складатися з кількох елементарних реакцій різного порядку.

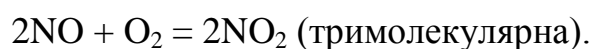
Для характеристики механізму реакцій застосовують поняття молекулярності реакції. Під молекулярністю реакції розуміють кількість молекул, які беруть участь в елементарному акті взаємодії:



Це реакція розкладання або перегрупування:



Вона потребує для перебігу елементарного акту наявності двох частинок (молекул, іонів, атомів).

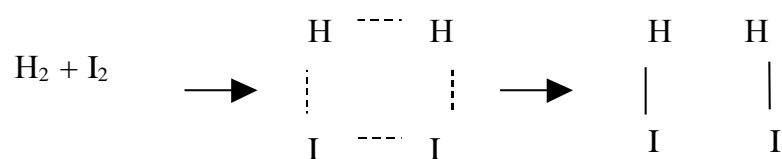


Ці реакції відбуваються дуже рідко, при цьому реагують одночасно три молекули. Реакцій, молекулярність яких понад три, не буває через те, що зіткнення в одній точці одночасно чотирьох або більше молекул практично малоімовірне.

Реакційноздатні молекули дістали назву *активних молекул*. Різницю між середньою енергією системи і енергією, необхідною для перебігу реакції, називають *енергією активації реакції*. Отже, під час хімічного процесу перехід системи вихідних речовин з енергетичним станом $E_{\text{вих}}$ у енергетичний стан продуктів реакції $E_{\text{пр}}$ здійснюється через енергетичний бар'єр, який дорівнює енергії активації системи $\Delta E_{\text{акт}}$. Під енергетичним бар'єром розуміють енергію, яку необхідно витратити для подолання сил відштовхування, що виникає між електронними оболонками реагуючих частинок. При цьому тепловий ефект реакції:

$$\Delta H = E_{\text{пр}} - E_{\text{вих}}.$$

Під час взаємодії активних молекул, наприклад, дигідрогену і дійоду спочатку утворюється проміжна сполука $H_2 \dots I_2$, яку називають *активованим комплексом*. Саме в цьому комплексі послаблюються зв'язки $H-H$ і $I-I$ і починають утворюватися нові зв'язки $H-I$.



Перебіг цієї реакції, як і більшості інших через утворення проміжного активованого комплексу енергетично більш вигідний, ніж перебіг реакції через повний розрив зв'язків між атомами у молекулах вихідних речовин (H_2 і I_2) з утворенням вільних атомів. Значення $E_{\text{акт}} = 170$ кДж реакції взаємодії дигідрогену і дійоду вказує на те, що вона перебігає власне через утворення активованого комплексу, бо якщо б вона перебігала через дисоціацію вихідних молекул H_2 і I_2 на атоми, то енергія активації дорівнювала 570 кДж. Саме тому за енергію активації вказаної реакції приймають енергію утворення проміжного активованого комплексу.

Підвищення температури реагуючих речовин внаслідок збільшення швидкості руху молекул зумовлює зростання загальної енергії системи і відповідно збільшення відносного вмісту активних молекул, що рівнозначно зростанню швидкості хімічної реакції.

Вплив температури і енергії активації на швидкість хімічних реакцій можна виразити за допомогою рівняння Арреніуса, яке відображає залежність константи швидкості реакції k від температури T і енергії активації $E_{\text{акт}}$:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (6.5)$$

де A – множник Арреніуса, пропорційний числу зіткнень молекул.

У логарифмічній формі рівняння (6.5) можна представити як

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_2 \cdot T_1}, \quad (6.6)$$

або

$$2,3 \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_2 \cdot T_1}. \quad (6.7)$$

На основі експериментальних даних знайдемо, що коли концентрації реагуючих речовин дорівнюють 1 моль/л, то $k = V$ і рівняння Арреніуса можна записати у вигляді:

$$V = A e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (6.8)$$

Підвищення температури на кожні 10 градусів збільшує швидкість реакції у 2–4 рази (правило Вант-Гоффа), тобто:

$$V_2 = V_1 \cdot \gamma^{\frac{\Delta t}{10}}, \quad (6.9)$$

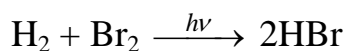
де Δt – зміна температури; V_1 – швидкість реакції при вихідній температурі; V_2 – швидкість реакції після зміни температури (за температуру t_2); γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції ($\gamma = 2 \dots 4$).

Через те що швидкість реакції і її константа швидкості – величини прямопропорційні, тобто $V \approx k$, то:

$$\frac{k_{t+\Delta t}}{k_t} = \gamma^{\frac{\Delta t}{10}}. \quad (6.10)$$

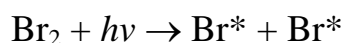
Це правило приблизне, оскільки швидкість реакції, крім температури, залежить і від енергії активації E_a , яка, в свою чергу, також залежить від температури. Як правило, більшість хімічних реакцій є складними, тобто складаються з декількох елементарних стадій. До їх числа можна віднести і так звані ланцюгові реакції.

Ланцюгові реакції – це реакції, в яких один елементарний акт активації обумовлює послідовну взаємодію великої кількості реагуючих речовин. До них відносять деякі реакції окиснення, полімеризації, галогенування тощо. Так, наприклад, реакція

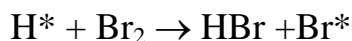
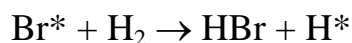


ланцюгова, бо вона складається з трьох стадій.

Спочатку поглинання кванта випромінювання $h\nu$ викликає розпад молекули Br_2 з утворенням двох вільних активних радикалів – атомів Бром-у (зародження ланцюга):



Активні атоми Брому взаємодіють з молекулами H_2 з утворенням нових активних центрів – атомів Гідрогену H^* . Останні, взаємодіючи з Br_2 , сприяють появі Br^* тощо. Тобто відбувається розвиток ланцюга за схемою:



Обрив ланцюга можливий при зіткненні двох активних центрів:



Каталізатор – це речовина, що збільшує швидкість реакції, але сама при цьому кількісно і якісно не змінюється (наприкінці реакції).

Речовини, які уповільнюють швидкість хімічних процесів, називають *інгібіторами*.

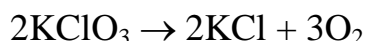
Каталізатори утворюють проміжні сполуки з реагуючими речовинами. Зміна швидкості реакції при цьому пояснюється зменшенням енергії активації проміжних стадій.

За своїм агрегатним станом каталізатори можуть бути твердими (Pt, Fe, Co, Ni, V₂O₅), рідкими (H₂O і H₂SO₄) і газоподібними (NO).

При гомогенному каталізі всі реагуючі речовини і каталізатор утворюють одну фазу (газоподібну або рідку). Прикладом гомогенного каталізу є окиснення CO в газоподібній фазі за наявності пари води як каталізатора.

При гетерогенному каталізі каталізатор утворює самостійну, як правило, тверду фазу, на поверхні якої відбуваються каталітичні процеси (окиснення SO₂ до SO₃ на поверхні V₂O₅). Важливою особливістю каталітичних процесів є специфічність дії каталізатора. Так, за наявності Al₂O₃ метиловий спирт перетворюється на H₂O і CH₃OCH₃, а за наявності каталізатора Fe₂O₃/MoO₃ CH₃OH – утворює відповідний альдегід і воду.

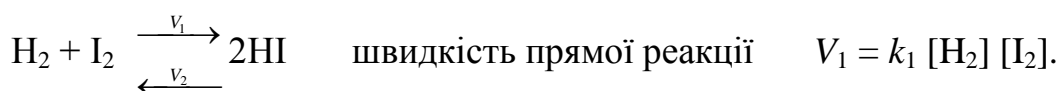
Незворотними хімічними реакціями називають такі, які відбуваються практично лише в одному напрямку (зменшення ентальпії $\Delta H < 0$, збільшення ентропії $\Delta S > 0$). Це означає, що енергія Гіббса ΔG за будь-яких умов (концентрації реагуючих речовин і температури) завжди матиме від'ємне значення, і реакція відбуватиметься тільки в одному напрямку:



Зворотними називають реакції, які можуть відбуватися в прямому і зворотному напрямках (зменшення ентальпії $\Delta H < 0$ та ентропії $\Delta S < 0$ системи). Залежно від температури величина енергії Гіббса ΔG може мати від'ємне (переважає ентальпійний фактор) або за високих температур – додатне значення (переважає ентропійний фактор). Для таких процесів за певних умов можлива пряма або зворотна реакція.

Концентрації всіх речовин у момент, коли швидкості прямої і зворотної реакції однакові, не змінюються. Такий стан хімічної системи називається *хімічною рівновагою*.

Для реакції



Швидкість зворотної реакції $V_2 = k_2 [\text{HI}]^2$.

У момент хімічної рівноваги $V_1 = V_2$ $k_1 [\text{H}_2] [\text{I}_2] = k_2 [\text{HI}]^2$,

звідки
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}.$$

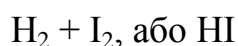
При даній температурі константи швидкості k_1 і k_2 є величинами сталими, тому їх відношення $K = \frac{k_1}{k_2}$ – теж стала величина.

Тоді
$$K_C = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] [\text{I}_2]},$$

де K_C – константа хімічної рівноваги. Це рівняння є одним із виразів закону діючих мас.

Константа хімічної рівноваги показує, що в момент рівноваги *відношення добутку рівноважних молярних концентрацій продуктів реакції до добутку рівноважних молярних концентрацій вихідних речовин є величиною сталою при $T = \text{const}$* . Тобто незалежно від початкових концентрацій рівновага в системі встановлюється завжди при тому самому співвідношенні концентрацій продуктів реакції і вихідних речовин.

Це співвідношення не залежить від того, які речовини будуть вихідними, наприклад:



Отже, константа рівноваги залежить не від концентрації речовини, а від природи реагуючих речовин і температури реакції. Константа рівноваги пов'язана зі зміною енергії Гіббса рівнянням:

$$\Delta G_T^0(\text{x.p}) = -RT \ln K_T, \quad (6.11)$$

$$\Delta G_T^0(\text{x.p}) = -2,3RT \lg K_T \quad (6.12)$$

При $T = 298 \text{ K}$ рівняння (6.12) приймає вигляд:

$$\Delta G_{298}^0(\text{x.p}) = -5,7 \lg K_{298}. \quad (6.13)$$

Рівняння (6.12) можна показати як:

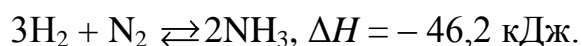
$$\lg K_T = -\frac{52,3}{T} \Delta G_T^0(\text{x.p}). \quad (6.14)$$

Для стандартної температури (298 K):

$$\lg K_{298} = -0,175 \Delta G_{298}^0(\text{x.p}). \quad (6.15)$$

Якщо для системи, що перебуває в рівновазі, змінити деякі зовнішні фактори, то рівновага зміститься у напрямку того процесу, який зменшить вплив цієї дії (принцип Ле Шательє).

Розглянемо принцип Ле Шательє на прикладі рівноважної системи:



При додаванні до суміші реагуючих речовин, які перебувають у стані рівноваги, певної кількості дигідрогену або динітрогену швидкість прямої реакції збільшиться. Це приведе до зменшення кількості реагуючих речовин (N_2 , H_2) і збільшення концентрації NH_3 . Система, з одного боку, зреагує на зовнішній вплив процесом, який зменшить цей вплив, з другого – збільшення концентрації NH_3 призведе до збільшення швидкості зворотної реакції, що не порівнюється зі швидкістю прямої реакції, тобто в системі знову настає стан рівноваги, але вже за нових умов, а саме, при більших швидкостях реакції.

Вплив тиску на стан рівноваги можна проаналізувати, розглянувши зміну об'єму речовин у реакції синтезу амоніаку. З рівняння реакції видно, що з чотирьох молекул реагуючих речовин ($3\text{H}_2 + \text{N}_2$) утворюється дві молекули NH_3 , тобто синтез амоніаку відбувається зі зменшенням об'єму. Підвищення тиску для газоподібних систем зумовлює пропорційне зменшення об'єму, що відповідає збільшенню концентрації речовин.

Оскільки відносно збільшення концентрацій реагуючих речовин у реакції синтезу амоніаку перевершуватиме збільшення концентрацій продуктів реакції, то рівновага зміститься в бік утворення амоніаку, тобто в бік реакції, яка призводить до зменшення об'єму системи.

Підвищення температури зазначеної системи спричиняє зміщення рівноваги хімічної реакції в бік зворотного процесу, оскільки розкладання амоніаку призводить до поглинання теплоти системою із зовнішнього середовища.

6.2. Запитання для самоконтролю

1. Яку частину системи називають фазою?
2. Які системи називають: а) гомогенними; б) гетерогенними?
3. Що розуміють під швидкістю гомогенних і гетерогенних реакцій?

4. Які фактори впливають на швидкість реакцій?
5. Який закон описує залежність швидкості реакції від концентрацій речовини? Яка його суть і математичний вираз: а) для гомогенних реакцій; б) гетерогенних реакцій?
6. Що розуміють під молекулярністю і кінетичним порядком реакцій?
7. Яке правило приблизно описує залежність швидкості реакції від температури? Який його математичний вираз?
8. Які основні положення теорії активації? Що таке активні молекули?
9. Що таке енергія активації?
10. Яке рівняння найточніше описує залежність швидкості реакції від температури? Який його математичний вираз?
11. Що називають активованим комплексом?
12. Що показує енергетична схема ходу реакції?
13. Що таке каталіз? Які речовини називають каталізаторами?
14. Що таке гомогенний каталіз? Що таке гетерогенний каталіз?
15. Яка теорія пояснює механізм дії гомогенного каталізу?
16. Яка теорія пояснює механізм дії гетерогенного каталізу?
17. Які реакції називають: а) незворотними; б) зворотними?
18. Що таке хімічна рівновага?
19. Який математичний вираз закону діючих мас?
20. Як пов'язані ΔG^0_T і константа рівноваги (K_C)?
21. За допомогою якого принципу можна якісно визначити напрям зміщення рівноваги?
22. Як впливає зміна тиску на зміщення хімічної рівноваги?
23. Як впливає зміна температури і концентрація речовини на зміщення хімічної рівноваги?

6.3. Індивідуальні завдання за темою: «Хімічна кінетика»

6.3.1. Для реакції, що наведена у вашому варіанті (табл. 6.1):

- написати згідно з законом діючих мас кінетичне рівняння прямої та зворотної реакцій;
- обчислити константу рівноваги за умови, що рівноважні концентрації кожної речовини становлять 0,5 моль/л;

- визначити значення одного з параметрів (γ , Δt , $\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}}$) за відомими значеннями двох інших;

ченнями двох інших;

- установити, як зміниться швидкість прямої реакції: а) при збільшенні концентрацій ($X = \frac{c_{A_1}}{c_{A_0}}$, $Y = \frac{c_{B_1}}{c_{B_0}}$) вихідних речовин згідно з даними табл. 6.1; б) якщо прореагує 50 % речовини А;

- указати, як треба змінити параметри системи (температуру, тиск, концентрації вихідних речовин та продуктів реакції), щоб зсунути рівновагу у бік прямої реакції.

Таблиця 6.1 – Варіанти завдань

Варіант	Речовини, що входять до рівняння реакції				$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}}$	γ	Δt	Змінення концентрацій		ΔH , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
	А	В	С	Д				Х	У	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	CO _(г)	Cl _{2(г)}	COCl _{2(г)}	—	?	2	20	3,3	4,1	–109,8
2	PCl _{5(г)}	—	PCl _{3(г)}	Cl _{2(г)}	168,0	3,6	?	6,4	—	78,9
3	SO _{2(г)}	O _{2(г)}	SO _{3(г)}	—	32,77	?	30	7,4	1,6	–198,4
4	H _{2(г)}	I _{2(г)}	HI _(г)	—	?	3,7	40	4,1	3,7	–8,69
5	CO _{2(г)}	C _(к)	CO _(г)	—	64	4	?	8,8	—	172,5
6	CH _{4(г)}	O _{2(г)}	H _{2(г)}	CO _(г)	13,69	?	20	3,9	2,5	–71,2
7	ICl _(г)	—	I _{2(к)}	Cl _{2(г)}	7,29	2,7	?	5,3	—	34,8
8	CO _(г)	Fe ₂ O _{3(к)}	FeO _(к)	CO _{2(г)}	23,43	?	40	8,2	—	49,6
9	NH _{3(г)}	O _{2(г)}	NO _(г)	H ₂ O _(г)	?	4,1	30	2,4	5,1	–906,2
10	CO _(г)	O _{2(г)}	CO _{2(г)}	—	29,79	3,1	?	2,7	7,4	–565,9
11	C ₂ H ₅ H _(ж)	O _{2(г)}	CO _{2(г)}	H ₂ O _(г)	5,29	?	20	2,8	3,4	–1234,9
12	CH _{4(г)}	O _{2(г)}	CO _{2(г)}	H ₂ O _(г)	12,25	3,5	?	1,7	2,9	–802,2
13	HCl _(г)	O _{2(г)}	Cl _{2(г)}	H ₂ O _(г)	?	2,1	40	4,6	3,2	–116,8
14	C ₂ H _{6(г)}	—	C ₂ H _{4(г)}	H _{2(г)}	21,95	?	30	7,9	—	142,0
15	SO _{2(г)}	NO _{2(г)}	SO _{3(г)}	NO _(г)	54,87	3,8	?	8,3	5,6	–41,9
16	CH _{4(г)}	Cl _{2(г)}	CH ₃ Cl _(г)	HCl _(г)	?	4,0	20	6,9	4,4	–98,9
17	CO _(г)	FeO _(к)	Fe _(к)	CO _{2(г)}	12,17	2,3	?	3,5	—	–18,2
18	CO _(г)	H ₂ O _(г)	CO _{2(г)}	H _{2(г)}	92,35	?	40	7,7	2,9	–40,9
19	CH _{4(г)}	CO _{2(г)}	CO _(г)	H _{2(г)}	?	3,3	20	6,9	10,5	247,4

Продовження таблиці 6.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
20	NO _(г)	H _{2(г)}	H ₂ O _(г)	N _{2(г)}	17,64	4,2	?	7,8	5,9	-664,5
21	CH _{4(г)}	H ₂ O _(г)	CO _(г)	H _{2(г)}	13,82	?	30	8,4	6,1	250,2
22	H _{2(г)}	GeO _{2(к)}	Ge _(к)	H ₂ O _(г)	?	2,2	50	9,4	—	-16,9
23	F _{2(г)}	H ₂ O _(ж)	HF _(ж)	O _{2(г)}	39,06	2,5	?	5,2	3,0	-708,7
24	NO _{2(г)}	CO _(г)	CO _{2(г)}	NO _(г)	45,69	?	40	4,4	2,7	-225,7
25	CO _(г)	H ₂ O _(г)	CO _{2(г)}	H _{2(г)}	92,35	?	40	7,7	2,9	-40,9

6.3.2. Варіанти завдань

Варіант 1

1. Яким чином слід змінити тиск у системі: $\text{SiO}_{2(\text{к})} + 2\text{F}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{SiF}_{4(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$, щоб швидкість прямої реакції зменшилась у 81 раз? Як зміниться швидкість зворотної реакції при збільшенні концентрації речовини O₂ у 30 разів?

2. В який бік буде зміщуватися рівновага у системі: $\text{C}_{(\text{к})} + 2\text{N}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{N}_{2(\text{г})}$, $\Delta H^0_{298} = -557$ кДж при зниженні температури, зменшенні тиску, збільшенні рівноважної концентрації CO₂? Зміна яких параметрів буде сприяти зміщенню рівноваги у цій системі вліво?

3. У закриту посудину об'ємом $7,5 \cdot 10^{-3}$ м³ помістили CO масою $8,4 \cdot 10^{-2}$ кг і H₂ масою $0,6 \cdot 10^{-1}$ кг і добули формальдегід. Якою буде концентрація цих речовин через 390 с, якщо $V_{\text{ср}}$ реакції взаємодії цих речовин при 123 °С дорівнюватиме $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л·с? Чому дорівнює E_a цієї реакції, якщо $\gamma = 2,7$?

4. Чому дорівнює температурний коефіцієнт швидкості реакції, якщо при підвищенні температури з 45 до 105 °С швидкість реакції збільшилась у 729 разів? На скільки градусів треба знизити температуру у системі, щоб константа швидкості цієї реакції зменшилась у 243 рази?

5. Якого значення набуває K_c (при 298 К) у системі $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}$, якщо ΔG^0_{298} CO; H₂O і CO₂ відповідно дорівнюють, кДж/ моль: -229; -137 і -394? Якими будуть рівноважні концентрації CO; H₂O; H₂ і CO₂ при 327 °С, за умови, що вихідні концентрації цих речовин дорівнюють, моль/л: 6,0; 8,0; 0,4 і 0,4?

Варіант 2

1. Яким чином слід змінити тиск у системі: $\text{Cl}_2\text{O}_{(г)} + \text{S}_{(к)} \leftrightarrow \text{SO}_{2(г)} + 2\text{Cl}_{2(г)}$, щоб швидкість зворотної реакції збільшилась у 64 рази? Як зміниться швидкість прямої реакції при зменшенні концентрації речовини Cl_2O у 5 разів?

2. В який бік буде зміщуватися рівновага у системі: $\text{CO}_{2(г)} + 2\text{SO}_{3(р)} \rightarrow \text{CS}_{2(р)} + 4\text{O}_{2(г)}$, $\Delta H^0_{298} = 1302$ кДж при зниженні температури, збільшенні тиску, рівноважної концентрації речовини CO_2 ? Зміна яких параметрів буде сприяти зміщенню рівноваги у цій системі вправо?

3. У закриту посудину об'ємом $8,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ помістили CO масою $5,6 \cdot 10^{-2} \text{ кг}$ і O_2 масою $3,2 \cdot 10^{-2} \text{ кг}$ і отримали CO_2 . Якою буде концентрація цих речовин через 50 с, якщо $V_{\text{ср}}$ реакції взаємодії цих речовин при 717°C дорівнюватиме $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с? Чому дорівнює E_a цієї реакції, якщо $\gamma = 2$?

4. Чому дорівнює температурний коефіцієнт швидкості реакції, якщо при зниженні температури з 255 до 205°C швидкість реакції зменшилась у 32 рази? На скільки градусів треба підвищити температуру у системі, щоб константа швидкості цієї реакції збільшилась у 128 разів?

5. Якого значення набуває K_c (при 298 K) у системі $2\text{NF}_{3(г)} + 3\text{H}_{2(г)} \rightarrow 6\text{HF}_{(г)} + \text{N}_{2(г)}$, якщо ΔG^0_{298} NF_3 і HF відповідно дорівнюють, кДж/моль: -85 і -273 ? Якими будуть рівноважні концентрації NF_3 ; H_2 ; HF і N_2 при 187°C , за умови, що вихідні концентрації цих речовин дорівнюють, моль/л: 3,5; 4,0; 0,1 і 0,5?

Варіант 3

1. Яким чином слід змінити тиск у системі: $2\text{CO}_{(г)} + 4\text{H}_{2(г)} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$, щоб швидкість зворотної реакції зросла у 64 рази? Як зміниться швидкість тієї ж реакції при зменшенні концентрації речовини H_2O у 8 разів?

2. В який бік буде зміщуватися рівновага у системі: $\text{C}_{(к)} + 2\text{N}_2\text{O}_{(г)} \rightarrow \text{CO}_{2(г)} + 2\text{N}_{2(г)}$, $\Delta H^0_{298} = -558$ кДж при зниженні температури, збільшенні тиску рівноважної концентрації N_2 ? Зміна яких параметрів буде сприяти зміщенню рівноваги у цій системі вліво?

3. У закриту посудину об'ємом $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ помістили N_2 масою $0,28 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ і O_2 масою $0,16 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ і нітроген(I) оксид. Якою буде концентрація цих речовин через 75 с, якщо $V_{\text{ср}}$ реакції взаємодії цих речовин при 180°C дорівнюватиме $8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}\cdot\text{с}$? Чому дорівнює E_a цієї реакції, якщо $\gamma = 2,4$?

4. Чому дорівнює температурний коефіцієнт швидкості реакції, якщо при підвищенні температури з 20 до 40°C швидкість реакції зросла у 9 разів? На скільки градусів треба знизити температуру у системі, щоб константа швидкості цієї реакції зменшилась у 27 разів?

5. Якого значення набуває K_c (при 298 K) у системі $\text{Cl}_{2(\text{r})} + 2\text{HI}_{(\text{r})} \rightarrow \text{I}_{2(\text{r})} + 2\text{HCl}_{(\text{r})}$, якщо ΔG_{298}^0 HI і HCl відповідно дорівнюють, кДж/моль: $-1,0$ і -95 ? Якими будуть рівноважні концентрації HI ; Cl_2 ; I_2 і HCl при 87°C , за умови, що вихідні концентрації цих речовин дорівнюють, моль/л: $0,1$; $0,2$; 0 і 0 ?

Варіант 4

1. Яким чином слід змінити тиск у системі: $2\text{Be}(\text{NO}_3)_{2(\text{к})} \rightarrow 2\text{BeO}_{(\text{к})} + 4\text{NO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$, щоб швидкість зворотної реакції зменшилась у 32 рази? Як зміниться швидкість тієї ж реакції при збільшенні концентрації речовини NO_2 у 256 разів?

2. В який бік буде зміщуватися рівновага у системі: $\text{H}_{2(\text{r})} + \text{S}_{(\text{к})} \rightarrow \text{H}_2\text{S}_{(\text{r})}$, $\Delta H_{298}^0 = 142 \text{ кДж}$ при підвищенні температури, збільшенні тиску, зменшенні концентрації речовини H_2 ? Зміна яких параметрів буде сприяти зміщенню рівноваги у цій системі вправо?

3. У закриту посудину об'ємом $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ помістили O_2 масою $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ і NO масою $6 \cdot 10^{-2} \text{ кг}$ і отримали NO_2 . Якою буде концентрація цих речовин через 540 с, якщо $V_{\text{ср}}$ реакції взаємодії цих речовин при 33°C дорівнюватиме $2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}\cdot\text{с}$? Чому дорівнює E_a цієї реакції, якщо $\gamma = 2,8$?

4. Чому дорівнює температурний коефіцієнт швидкості реакції, якщо при зниженні температури з 110 до 60°C швидкість реакції зменшилась у 1024 рази? На скільки градусів треба підвищити температуру у системі, щоб константа швидкості цієї реакції зросла у 64 рази?

5. Якого значення набуває K_c (при 298 K) у системі $\text{CCl}_{4(\text{r})} + 2\text{F}_{2(\text{r})} \rightarrow \text{CF}_{4(\text{r})} + 2\text{Cl}_{2(\text{r})}$, якщо ΔG_{298}^0 CCl_4 і CF_4 відповідно дорівнюють, кДж/моль:

–61 і –888? Якими будуть рівноважні концентрації CCl_4 ; F_2 ; CF_4 і Cl_2 при температурі 32 °С, за умови, що вихідні концентрації цих речовин дорівнюють, моль/л: 4,0; 8,0; 0 і 0,1?

Варіант 5

1. Яким чином слід змінити тиск у системі $\text{SnS}_{2(\text{к})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{SnO}_{2(\text{к})} + 2\text{SO}_{2(\text{г})}$, щоб швидкість зворотної реакції збільшилась у 49 разів? Як зміниться швидкість прямої реакції при зменшенні концентрації O_2 у 7 раз?

2. В який бік буде зміщуватися рівновага у системі: $\text{I}_2\text{O}_{5(\text{к})} + 5\text{CO}_{(\text{г})} \rightarrow \text{I}_{2(\text{г})} + 5\text{CO}_{2(\text{г})}$, $\Delta H_{298}^0 = -1232$ кДж при підвищенні температури, збільшенні тиску та рівноважної концентрації I_2 ? Зміна яких параметрів буде сприяти зміщенню рівноваги у цій системі вліво?

3. У закриту посудину об'ємом $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ помістили CH_4 масою $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ кг}$ і F_2 масою $3,8 \cdot 10^{-2} \text{ кг}$ і отримали CF_4 і HF . Якою буде концентрація цих речовин через 100 с, якщо $V_{\text{ср}}$ реакції взаємодії цих речовин при 45 °С дорівнюватиме $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с? Чому дорівнює E_a цієї реакції, якщо $\gamma = 2,9$?

4. Чому дорівнює температурний коефіцієнт швидкості реакції, якщо при підвищенні температури з 60 до 90 °С швидкість реакції зросла у 27 разів? На скільки градусів треба знизити температуру у системі, щоб константа швидкості цієї реакції зменшилась у 243 рази?

5. Якого значення набуває K_c (при 298 К) у системі $\text{PCl}_{3(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{PCl}_{5(\text{г})}$, якщо ΔG_{298}^0 PCl_3 і PCl_5 відповідно дорівнюють, кДж/ моль: –268 і –305? Якими будуть рівноважні концентрації PCl_3 ; Cl_2 ; і PCl_5 при 217 °С, за умови, що вихідні концентрації цих речовин дорівнюють, моль/л: 7,0; 4,0 і 0,25?

Варіант 6

1. Яким чином слід змінити тиск у системі $2\text{CH}_{4(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{CO}_{(\text{г})} + 4\text{H}_{2(\text{г})}$, щоб швидкість прямої реакції збільшилась у 125 разів? Як зміниться швидкість зворотної реакції при зменшенні концентрації речовин H_2 і CO у 3 рази?

2. В який бік буде зміщуватися рівновага у системі $C_{(к)} + 2N_2O_{(г)} \rightarrow CO_{2(г)} + 2N_{2(г)}$, $\Delta H^0_{298} = 557$ кДж при підвищенні температури, збільшенні тиску, зменшенні рівноважної концентрації N_2O ? Зміна яких параметрів буде сприяти зміщенню рівноваги у цій системі вправо?

3. У закритій посудині об'ємом $7,5 \cdot 10^{-3}$ м³ помістили CO масою $8,4 \cdot 10^{-2}$ кг Cl_2 масою $2,13 \cdot 10^{-1}$ кг і отримали $COCl_2$. Якою буде концентрація цих речовин через 90 с, якщо $V_{ср}$ реакції взаємодії цих речовин при 63 °С дорівнюватиме $7 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с? Чому дорівнює E_a цієї реакції, якщо $\gamma = 2,2$?

4. Чому дорівнює температурний коефіцієнт швидкості реакції, якщо при зниженні температури з 100 до 30 °С швидкість реакції зменшилась у 2187 разів? На скільки градусів треба підвищити температуру у системі, щоб константа швидкості цієї реакції зросла у 81 раз?

5. Якого значення набуває K_c (при 298 К) у системі $H_{2(г)} + C_2H_{2(г)} \rightarrow C_2H_{4(г)}$, якщо ΔG^0_{298} C_2H_2 і C_2H_4 відповідно дорівнюють, кДж/ моль: 209 і 68? Якими будуть рівноважні концентрації H_2 ; C_2H_2 ; і C_2H_4 при 267 °С, за умов, що вихідні концентрації цих речовин дорівнюють, моль/л: 3,0; 2,0 і 0?

Варіант 7

1. Яким чином слід змінити тиск у системі $3H_2S_{(г)} + 2HNO_{3(р)} \leftrightarrow 2NO_{(г)} + 4H_2O_{(р)} + S_{(к)}$, щоб швидкість прямої реакції збільшилась у 81 раз? Як зміниться швидкість зворотної реакції при зменшенні концентрації речовини NO у 7 разів?

2. В який бік буде зміщуватися рівновага у системі $C_{(к)} + H_2O_{(г)} \leftrightarrow CO_{(г)} + H_{2(г)}$, $\Delta H^0_{298} = 132$ кДж при зниженні температури, зменшенні тиску, збільшенні рівноважної концентрації H_2O ? Зміна яких параметрів буде сприяти зміщенню рівноваги у цій системі вліво?

3. У закритій посудині об'ємом $5,5 \cdot 10^{-3}$ м³ помістили CH_4 масою $3,2 \cdot 10^{-2}$ кг і Cl_2 масою $1,42 \cdot 10^{-1}$ кг і отримали CCl_4 і HCl . Якою буде концентрація цих речовин через 120 с, якщо $V_{ср}$ реакції взаємодії цих речовин при 72 °С дорівнюватиме $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с? Чому дорівнює E_a цієї реакції, якщо $\gamma = 3$?

4. Чому дорівнює температурний коефіцієнт швидкості реакції, якщо при підвищенні температури з 230 до 300 °С швидкість реакції зросла у 729 разів? На скільки градусів треба знизити температуру у системі, щоб константа швидкості цієї реакції зменшилась у 81 раз?

5. Якого значення набуває K_c (при 298 К) у системі $2\text{NO}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})}$, якщо ΔG^0_{298} NO_2 і N_2O_4 відповідно дорівнюють, кДж/моль: 51 і 98? Якими будуть рівноважні концентрації NO_2 ; і N_2O_4 при 97 °С, за умови, що вихідні концентрації цих речовин дорівнюють, моль/л: 5,0 і 0,5?

Варіант 8

1. Яким чином слід змінити тиск у системі: $2\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})} + \text{SO}_{2(\text{г})} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 3\text{S}_{(\text{к})}$, щоб швидкість зворотної реакції зменшилась у 512 разів? Як зміниться швидкість прямої реакції при збільшенні концентрації речовини H_2S і SO_2 у 4 рази?

2. В який бік буде зміщуватися рівновага у системі: $2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + \text{Mn}_{(\text{к})} \leftrightarrow \leftrightarrow 2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{MnO}_{2(\text{к})}$, $\Delta H^0_{298} = -38$ кДж при зниженні температури, збільшенні тиску та рівноважної концентрації H_2O ? Зміна яких параметрів буде сприяти зміщенню рівноваги у цій системі вправо?

3. У закриту посудину об'ємом $6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ помістили C_2H_4 масою $5,6 \cdot 10^{-2} \text{ кг}$ і H_2 масою $2 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ і отримали етан. Якою буде концентрація цих речовин через 110 с, якщо $V_{\text{ср}}$ реакції взаємодії цих речовин при 227 °С дорівнюватиме $5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}\cdot\text{с}$? Чому дорівнює E_a цієї реакції, якщо $\gamma = 2,4$?

4. Чому дорівнює температурний коефіцієнт швидкості реакції, якщо при зниженні температури з 70 до 30 °С швидкість реакції зменшилась у 256 разів? На скільки градусів треба підвищити температуру у системі, щоб константа швидкості цієї реакції зросла у 4096 разів?

5. Якого значення набуває K_c (при 298 К) у системі $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(\text{г})}$, якщо ΔG^0_{298} NO і NO_2 відповідно дорівнюють, кДж/моль: 87 і 51? Якими будуть рівноважні концентрації NO ; O_2 і NO_2 при 77 °С, за умови, що вихідні концентрації цих речовин дорівнюють, моль/л: 10,0; 8,0 і 1,0?

Варіант 9

1. Яким чином слід змінити тиск у системі: $\text{B}_2\text{H}_{6(\text{r})} + 3\text{O}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{B}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$, щоб швидкість прямої реакції зросла у 16 разів? Як зміниться швидкість тієї ж реакції при зменшенні концентрації речовини O_2 у 4 рази?

2. В який бік буде зміщуватися рівновага у системі: $2\text{CO}_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{CO}_{2(\text{r})} + \text{C}_{(\text{к})}$, $\Delta H^0_{298} = -173$ кДж при збільшенні температури, зменшенні тиску, зменшенні рівноважної концентрації CO_2 ? Зміна яких параметрів буде сприяти зміщенню рівноваги у цій системі вліво?

3. У закриту посудину об'ємом $5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ помістили SO_2 масою $6,4 \cdot 10^{-2} \text{ кг}$ і O_2 масою $3,2 \cdot 10^{-2} \text{ кг}$ і отримали SO_3 . Якою буде концентрація цих речовин через 120 с, якщо $V_{\text{ср}}$ реакції взаємодії цих речовин при 467°C дорівнюватиме $3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}\cdot\text{с}$? Чому дорівнює E_a цієї реакції, якщо $\gamma = 3,05$?

4. Чому дорівнює температурний коефіцієнт швидкості реакції, якщо при збільшенні температури з 100 до 180°C швидкість реакції зросла у 256 разів? На скільки градусів треба знизити температуру у системі, щоб константа швидкості цієї реакції зменшилась у 64 рази?

5. Якого значення набуває K_c (при 298 K) у системі $\text{CH}_{4(\text{r})} + 2\text{F}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{F}_{2(\text{r})} + 2\text{HF}_{(\text{r})}$, якщо ΔG^0_{298} CH_4 ; CH_2F_2 і HF відповідно дорівнюють, кДж/моль: -51 ; -444 і -273 ? Якими будуть рівноважні концентрації CH_4 ; F_2 ; CH_2F_2 і HF при 57°C , за умови, що вихідні концентрації цих речовин дорівнюють, моль/л: $6,0$; $4,0$; 0 і 0 ?

Варіант 10

1. Яким чином слід змінити тиск у системі: $2\text{Cl}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightarrow 4\text{HCl}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$, щоб швидкість зворотної реакції зменшилась у 81 раз? Як зміниться швидкість прямої реакції при збільшенні концентрації речовини H_2O у 10 разів?

2. В який бік буде зміщуватися рівновага у системі: $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{р})} + \text{H}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$, $\Delta H^0_{298} = -297$ кДж при зменшенні температури, тиску та рівноважної концентрації H_2 ? Зміна яких параметрів буде сприяти зміщенню рівноваги у цій системі вправо?

3. У закриту посудину об'ємом $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ помістили H_2S масою $68 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ і SO_2 масою $6,4 \cdot 10^{-2} \text{ кг}$ і отримали Сульфур і воду. Якою буде концентрація цих речовин через 20 с, якщо $V_{\text{ср}}$ реакції взаємодії цих речовин

вин при 134 °С дорівнюватиме $24 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с? Чому дорівнює E_a цієї реакції, якщо $\gamma = 1,65$?

4. Чому дорівнює температурний коефіцієнт швидкості реакції, якщо при зменшенні температури з 230 до 200 °С швидкість реакції зменшилась у 13,82 разів? На скільки градусів треба підвищити температуру у системі, щоб константа швидкості цієї реакції зросла у 5,76 разів?

5. Якого значення набуває K_c (при 298 К) у системі $\text{CO}_{2(\text{г})} + 4\text{H}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{CH}_{4(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$, якщо ΔG^0_{298} CO_2 ; CH_4 і H_2O відповідно дорівнюють, кДж/моль: -393; -15 і -242. Якими будуть рівноважні концентрації CO_2 ; H_2 ; CH_4 і H_2O при 220 °С, за умови, що вихідні концентрації цих речовин дорівнюють, моль/л: 1,0; 2,0; 0,1 і 0,2?

Варіант 11

1. Яким чином слід змінити тиск у системі $2\text{PH}_{3(\text{г})} + 4\text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_{5(\text{г})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$, щоб швидкість зворотної реакції збільшилась у 81 раз? Як зміниться швидкість прямої реакції при зменшенні концентрації речовини O_2 у 5 разів?

2. В який бік буде зміщуватися рівновага у зворотній реакції $4\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{Cl}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{р})}$, $\Delta H^0_{298} = -119$ кДж при підвищенні температури, тиску, рівноважної концентрації Cl_2 ? Зміна яких параметрів буде сприяти зміщенню рівноваги у цій системі вліво?

3. У закриту посудину об'ємом $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ помістили NO масою $3 \cdot 10^{-2}$ кг і Cl_2 масою $7,1 \cdot 10^{-2}$ кг і отримали NOCl . Якою буде концентрація цих речовин через 60 с, якщо $V_{\text{ср}}$ реакції взаємодії цих речовин при 157 °С дорівнюватиме $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л·с? Чому дорівнює E_a цієї реакції, якщо $\gamma = 2,35$?

4. Чому дорівнює температурний коефіцієнт швидкості реакції, якщо при зростанні температури з 60 до 110 °С швидкість реакції збільшилась у 32 рази? На скільки градусів треба знизити температуру у системі, щоб константа швидкості цієї реакції зменшилась у 8 разів?

5. Якого значення набуває K_c (при 298 К) у системі $\text{CO}_{(\text{г})} + 2\text{H}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{г})}$, якщо ΔG^0_{298} CO і CH_3OH відповідно дорівнюють, кДж/моль: -137 і -166? Якими будуть рівноважні концентрації CO ; H_2 ; і CH_3OH при 217 °С, за умови, що вихідні концентрації цих речовин дорівнюють, моль/л: 8,0; 12,0 і 0,2?

Варіант 12

1. Яким чином слід змінити тиск у системі $4\text{NH}_{3(\text{г})} + 3\text{F}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{NF}_{3(\text{г})} + 3\text{NH}_4\text{F}_{(\text{г})}$, щоб швидкість прямої реакції зменшилась у 128 разів? Як зміниться швидкість зворотної реакції при збільшенні концентрації NF_3 у 8 разів?

2. В який бік буде зміщуватися рівновага у системі $3\text{Fe}_{(\text{к})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{к})} + 4\text{H}_{2(\text{г})}$, $\Delta H^0_{298} = -122$ кДж при підвищенні температури, зменшенні тиску та рівноважної концентрації H_2O ? Зміна яких параметрів буде сприяти зміщенню рівноваги у цій системі вліво?

3. У закриту посудину об'ємом $4,45 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ помістили N_2 масою $5,6 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ і F_2 масою $2,28 \cdot 10^{-1} \text{ кг}$ та отримали при розряді NF_3 . Якою буде концентрація цих речовин через 30 с, якщо $V_{\text{ср}}$ реакції взаємодії цих речовин при 44°C дорівнюватиме $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с? Якою є E_a цієї реакції, якщо $\gamma = 2,15$?

4. Чому дорівнює температурний коефіцієнт швидкості реакції, якщо при підвищенні температури з 30 до 90°C швидкість реакції зросла у 729 разів? На скільки градусів треба знизити температуру у системі, щоб константа швидкості цієї реакції зменшилась у 9 разів?

5. Якого значення набуває K_c (при 298 K) у системі $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{COCl}_{2(\text{г})}$, якщо ΔG^0_{298} CO і COCl_2 відповідно дорівнюють, кДж/моль: -137 і -223 ? Якими будуть рівноважні концентрації CO ; Cl_2 ; і COCl_2 при 147°C , за умови, що вихідні концентрації речовин дорівнюють, моль/л: $9,0$; $7,5$ і $0,3$?

Варіант 13

1. Яким чином слід змінити тиск у системі $\text{SiH}_{4(\text{г})} + 2\text{O}_{2(\text{г})} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{SiO}_{2(\text{к})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$, щоб швидкість зворотної реакції зменшилась у 32 рази? Як зміниться швидкість прямої реакції при збільшенні концентрації речовин SiO_2 і O_2 у 2 рази?

2. В який бік буде зміщуватися рівновага у зворотній реакції $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{NOCl}_{(\text{г})}$, $\Delta H^0_{298} = 181$ кДж при зниженні температури, тиску, збільшенні рівноважної концентрації NO ? Зміна яких параметрів буде сприяти зміщенню рівноваги у цій системі вліво?

3. У закриту посудину об'ємом $2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ помістили H_2 масою $2 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ і Br_2 масою $1,6 \cdot 10^{-1} \text{ кг}$ та отримали HBr . Якою буде концентрація цих речовин через 80 с, якщо $V_{\text{ср}}$ реакції взаємодії цих речовин при 187°C дорівнюватиме $5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}\cdot\text{с}$? Якою є E_a цієї реакції, якщо $\gamma = 2,55$?

4. Чому дорівнює температурний коефіцієнт швидкості реакції, якщо при підвищенні температури з 110 до 220°C швидкість реакції зросла у 512 разів? На скільки градусів треба знизити температуру у системі, щоб константа швидкості цієї реакції зменшилась у 16 разів?

5. Якого значення набуває K_c (при 298 K) у системі $2\text{CO}_{(\text{г})} \leftrightarrow \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{C}_{(\text{к})}$, якщо ΔG_{298}^0 CO і CO_2 відповідно дорівнюють, кДж/моль : -137 і -394 ? Якими будуть рівноважні концентрації CO і CO_2 при 57°C , за умови, що вихідні концентрації речовин дорівнюють, моль/л : $3,0$ і $0,2$?

Варіант 14

1. Яким чином слід змінити тиск у системі $\text{B}_2\text{H}_{6(\text{г})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{р})} \rightarrow 6\text{H}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_3\text{BO}_{3(\text{р})}$, щоб швидкість зворотної реакції зменшилась у 216 разів? Як зміниться швидкість прямої реакції при збільшенні концентрації речовини B_2H_6 у 5 разів?

2. В який бік буде зміщуватися рівновага у зворотній реакції $\text{N}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{NO}_{(\text{г})}$, $\Delta H_{298}^0 = 181 \text{ кДж}$ при зниженні температури, тиску та рівноважної концентрації N_2 ? Зміна яких параметрів буде сприяти зміщенню рівноваги у цій системі вправо?

3. У закриту посудину об'ємом $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ помістили H_2 масою $4 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ і Cl_2 масою $1,42 \cdot 10^{-1} \text{ кг}$ та отримали HCl . Якою буде концентрація цих речовин через 8,0 с, якщо $V_{\text{ср}}$ реакції взаємодії цих речовин при 34°C дорівнюватиме $4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}\cdot\text{с}$? Якою є E_a цієї реакції, якщо $\gamma = 2,85$?

4. Чому дорівнює температурний коефіцієнт швидкості реакції, якщо при зниженні температури з 150 до 120°C швидкість реакції зменшилась у 9,3 рази? На скільки градусів треба підвищити температуру у системі, щоб константа швидкості цієї реакції зросла у 4,4 рази?

5. Яке значення приймає K_c (при 298 K) у системі $2\text{AsH}_{3(\text{г})} + 3\text{Cl}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{AsCl}_{3(\text{г})} + 6\text{HCl}_{(\text{г})}$, якщо ΔG_{298}^0 AsH_3 ; AsCl_3 і HCl відповідно дорівнюють, кДж/моль : -1181 ; -258 і -95 ? Якими будуть рівноважні концентрації

AsH₃; Cl₂; AsCl₃ і HCl при 67 °С, за умови, що вихідні концентрації цих речовин дорівнюють, моль/л: 5,0; 6,0; 0,2 і 0,15?

Варіант 15

1. Яким чином слід змінити тиск у системі $\text{SiF}_{4(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{SiO}_{2(\text{к})} + 4\text{HF}_{(\text{г})}$ щоб швидкість прямої реакції зросла у 27 разів? Як зміниться швидкість тієї ж реакції при зменшенні концентрації речовини SiF₄ у 5 разів?

2. В який бік буде зміщуватися рівновага у зворотній реакції $6\text{HF}_{(\text{г})} + \text{N}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{NF}_{3(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})}$, $\Delta H_{298}^0 = 1456$ кДж при підвищенні температури, зменшенні тиску та рівноважної концентрації HF? Зміна яких параметрів буде сприяти зміщенню рівноваги у цій системі вліво?

3. У закриту посудину об'ємом $0,5 \cdot 10^{-3}$ м³ помістили Cl₂ масою $7,1 \cdot 10^{-2}$ кг і F₂ масою $19 \cdot 10^{-2}$ кг. Якою буде концентрація цих речовин через 120 с, якщо $V_{\text{ср}}$ реакції взаємодії цих речовин з утворенням ClF₅ при 467 °С дорівнюватиме $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л·с? Якою є E_a цієї реакції, якщо $\gamma = 3,15$?

4. Чому дорівнює температурний коефіцієнт швидкості реакції, якщо при підвищенні температури з 300 до 360 °С швидкість реакції зросла у 64 рази? На скільки градусів треба понизити температуру у системі, щоб константа швидкості цієї реакції зменшилась у 256 разів?

5. Якого значення набуває K_c (при 298 К) у системі $\text{CO}_{(\text{г})} + 2\text{H}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{г})}$, якщо ΔG_{298}^0 CO і CH₃OH відповідно дорівнюють, кДж/моль: -110 і -239? Якими будуть рівноважні концентрації CO; H₂ і CH₃OH при 57 °С, за умови, що вихідні концентрації цих речовин дорівнюють, моль/л: 7,0; 4,0 і 0?

Варіант 16

1. Яким чином слід змінити тиск у системі $2\text{Bi}_2\text{S}_{3(\text{к})} + 9\text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \leftrightarrow 2\text{Bi}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 6\text{SO}_{2(\text{г})}$, щоб швидкість зворотної реакції збільшилась у 1296 разів? Як зміниться швидкість прямої реакції при зменшенні концентрації речовини O₂ у 2 рази?

2. В який бік буде зміщуватися рівновага у зворотній реакції $2\text{COCl}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{C}_{(\text{к})} + \text{O}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})}$, $\Delta H_{298}^0 = 440$ кДж при зниженні температу-

ри, тиску та рівноважної концентрації Cl_2 ? Зміна яких параметрів буде сприяти зміщенню рівноваги у цій системі вправо?

3. У закриту посудину об'ємом $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ помістили C_2H_2 масою $5,2 \cdot 10^{-2} \text{ кг}$ і H_2 масою $4 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ та отримали етан. Якою буде концентрація цих речовин через 20 с, якщо $V_{\text{ср}}$ реакції взаємодії цих речовин при 187°C дорівнюватиме $3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}\cdot\text{с}$? Якою є E_a цієї реакції, якщо $\gamma = 2,25$?

4. Чому дорівнює температурний коефіцієнт швидкості реакції, якщо при зниженні температури з 70 до 20°C швидкість реакції зменшилась у 243 рази? На скільки градусів треба підвищити температуру у системі, щоб константа швидкості цієї реакції зросла у 2187 разів?

5. Якого значення набуває K_c (при 298 K) у системі $3\text{H}_{2(\text{г})} + \text{N}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \leftrightarrow 2\text{NH}_{3(\text{г})}$, якщо $\Delta G_{298}^0 \text{ NH}_3$ дорівнює, -17 кДж/моль ? Якими будуть рівноважні концентрації H_2 ; N_2 ; і NH_3 при 497°C , за умови, що вихідні концентрації цих речовин дорівнюють, моль/л : 12,0; 5,0 і 0,3?

Варіант 17

1. Яким чином слід змінити тиск у системі $2\text{MgSO}_{4(\text{к})} \rightarrow 2\text{MgO}_{(\text{к})} + 2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$, щоб швидкість зворотної реакції зросла у 6 разів? Як зміниться швидкість тієї ж реакції при зменшенні концентрації речовини SO_2 у 3 рази?

2. В який бік буде зміщуватися рівновага у системі $\text{WO}_{3(\text{к})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightarrow \rightarrow \text{W}_{(\text{к})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$, $\Delta H_{298}^0 = -433 \text{ кДж}$ при підвищенні температури, збільшенні тиску, концентрації речовини H_2O ? Зміна яких параметрів буде сприяти зміщенню рівноваги у цій системі вліво?

3. У закриту посудину об'ємом $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ помістили H_2 масою $6 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ і I_2 масою $3,81 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ і отримали HI. Якою буде концентрація цих речовин через 100 с, якщо $V_{\text{ср}}$ реакції взаємодії цих речовин при 230°C дорівнюватиме $1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}\cdot\text{с}$? Якою є E_a цієї реакції, якщо $\gamma = 2,1$?

4. Чому дорівнює температурний коефіцієнт швидкості реакції, якщо при підвищенні температури з 20 до 40°C швидкість реакції зросла у 9 разів? На скільки градусів треба знизити температуру у системі, щоб константа швидкості цієї реакції зменшилась у 27 разів?

5. Якого значення набуває K_c (при 298 K) у системі $\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{SO}_2\text{Cl}_{2(\text{г})}$, якщо ΔG^0_{298} SO_2 і SO_2Cl_2 відповідно дорівнює, кДж/моль: -300 і -813 ? Якими будуть рівноважні концентрації SO_2 ; Cl_2 і SO_2Cl_2 при 42°C , за умови, що вихідні концентрації речовин дорівнюють, моль/л: $0,1$; $0,5$ і $0,15$?

Варіант 18

1. Яким чином слід змінити тиск у системі $\text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{SO}_{3(\text{г})} \leftrightarrow \text{CS}_{2(\text{г})} + 4\text{O}_{2(\text{г})}$, щоб швидкість зворотної реакції зросла у 32 рази? Як зміниться швидкість прямої реакції при зменшенні концентрації речовини SO_3 у 6 разів?

2. В який бік буде зміщуватися рівновага у системі $2\text{NO}_{2(\text{г})} + 7\text{H}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{NH}_{3(\text{г})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{р})}$, $\Delta H^0_{298} = -256$ кДж при збільшенні тиску, температури та концентрації речовини NO_2 ? Зміна яких параметрів буде сприяти зміщенню рівноваги у цій системі вліво?

3. У закриту посудину об'ємом $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ помістили AsH_3 масою $15,6 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ і O_2 масою $12,8 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ та одержали As_2O_3 . Якою буде концентрація цих речовин через 140 с, якщо $V_{\text{ср}}$ реакції взаємодії цих речовин при 550°C дорівнюватиме $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с? Якою є E_a цієї реакції, якщо $\gamma = 3,2$?

4. Чому дорівнює температурний коефіцієнт швидкості реакції, якщо при зменшенні температури з 400 до 350°C швидкість реакції зменшилась у 243 рази? На скільки градусів треба підвищити температуру у системі, щоб константа швидкості цієї реакції зросла у 729 разів?

5. Якого значення набуває K_c (при 298 K) у системі $\text{B}_2\text{H}_{6(\text{г})} + 6\text{Cl}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{BCl}_{3(\text{г})} + 6\text{HCl}_{(\text{г})}$, якщо ΔG^0_{298} B_2H_6 , BCl_3 і HCl відповідно дорівнюють, кДж/моль: 87 , -253 і -95 ? Якими будуть рівноважні концентрації B_2H_6 ; Cl_2 ; BCl_3 і HCl при 240°C , за умови, що вихідні концентрації цих речовин дорівнюють, моль/л: $1,1$; $3,2$; $0,2$ і $0,6$?

Варіант 19

1. Яким чином слід змінити тиск у системі $\text{I}_{2(\text{г})} + 5\text{CO}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{I}_2\text{O}_{5(\text{к})} + 5\text{CO}_{(\text{г})}$, щоб швидкість зворотної реакції збільшилась у 625 разів? Як зміниться швидкість прямої реакції при зменшенні концентрації речовини CO_2 у 3 рази?

2. В який бік буде зміщуватися рівновага у системі: $\text{CO}_{2(\text{г})} + \text{C}_{(\text{к})} \leftrightarrow \leftrightarrow 2\text{CO}_{(\text{г})}$, $\Delta H^0_{298} = 160$ кДж при збільшенні тиску, зниженні температури, збільшенні концентрації CO? Зміна яких параметрів буде сприяти зміщенню рівноваги у цій системі вправо?

3. У закриту посудину об'ємом $2,25 \cdot 10^{-3}$ м³ помістили CO масою $14 \cdot 10^{-3}$ кг і H₂ масою $0,8 \cdot 10^{-3}$ кг та отримали метанол. Якою буде концентрація цих речовин через 85 с, якщо $V_{\text{ср}}$ реакції взаємодії цих речовин при 250 °С дорівнюватиме $15 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с? Якою є E_a цієї реакції, якщо $\gamma = 3,25$?

4. Чому дорівнює температурний коефіцієнт швидкості реакції, якщо при збільшенні температури з 170 до 220 °С швидкість реакції зросла у 1024 рази? На скільки градусів треба знизити температуру у системі, щоб константа швидкості цієї реакції зменшилась у 4096 разів?

5. Якого значення набуває K_c (при 298 К) у системі $2\text{BCl}_{3(\text{г})} + 3\text{F}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \leftrightarrow 2\text{BF}_{3(\text{г})} + 3\text{Cl}_{2(\text{г})}$, якщо ΔG^0_{298} BCl₃ і BF₃ відповідно дорівнюють, кДж/моль: -389 і -419? Якими будуть рівноважні концентрації BCl₃; F₂; BF₃ і Cl₂ при 210 °С, за умови, що вихідні концентрації цих речовин дорівнюють, моль/л: 0,4; 0,6; 0,02 і 0,03?

Варіант 20

1. Яким чином слід змінити тиск у системі $\text{C}_{(\text{к})} + 2\text{N}_2\text{O}_{(\text{г})} \leftrightarrow \leftrightarrow \text{CO}_{2(\text{г})} + + 2\text{N}_{2(\text{г})}$, щоб швидкість зворотної реакції збільшилась у 722 рази? Як зміниться швидкість прямої реакції при зменшенні концентрації N₂O у 4 рази?

2. В який бік буде зміщуватися рівновага у системі $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{р})} + \text{H}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$, $\Delta H^0_{298} = -297$ кДж при зменшенні тиску, температури та збільшенні концентрації H₂O? Зміна яких параметрів буде сприяти зміщенню рівноваги у цій системі вліво?

3. У закриту посудину об'ємом $1,75 \cdot 10^{-3}$ м³ помістили C₂N₂ масою $23,4 \cdot 10^{-3}$ кг і O₂ масою $28,8 \cdot 10^{-3}$ кг та отримали динітроген. Якою буде концентрація цих речовин через 115 с, якщо $V_{\text{ср}}$ реакції взаємодії цих речовин при 450 °С дорівнюватиме $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с? Якою є E_a цієї реакції, якщо $\gamma = 3,3$?

4. Чому дорівнює температурний коефіцієнт швидкості реакції, якщо при зниженні температури з 330 до 260 °С швидкість реакції зменшилась у 128 разів? На скільки градусів треба підвищити температуру у системі, щоб константа швидкості цієї реакції зросла у 512 разів?

5. Якого значення набуває K_c (при 298 К) у системі $\text{CO}_{2(\text{г})} + 4\text{H}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{CH}_{4(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$, якщо ΔG^0_{298} CO_2 , CH_4 і H_2O відповідно дорівнюють, кДж/моль: -394, -51 і -229? Якими будуть рівноважні концентрації CO_2 ; H_2 ; CH_4 і H_2O при 150 °С, за умови, що вихідні концентрації цих речовин дорівнюють, моль/л: 0,2; 0,9; 0,05 і 0,08?

Варіант 21

1. Яким чином слід змінити тиск у системі $\text{CO}_{2(\text{г})} + 4\text{H}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{CH}_{4(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$, щоб швидкість зворотної реакції зменшилась у 20 разів? Як зміниться швидкість прямої реакції при збільшенні концентрації H_2 у 8 разів?

2. В який бік буде зміщуватися рівновага у системі $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{SO}_{3(\text{г})}$, $\Delta H^0_{298} = -196$ кДж при зменшенні тиску, температури та концентрації SO_2 ? Зміна яких параметрів буде сприяти зміщенню рівноваги у цій системі вправо?

3. У закриту посудину об'ємом $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ помістили NH_3 масою $23,8 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ і O_2 масою $33,6 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ та отримали динітроген. Якою буде концентрація цих речовин через 160 с, якщо $V_{\text{ср}}$ реакції взаємодії цих речовин при 700 °С дорівнюватиме $0,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л·с? Якою є E_a цієї реакції, якщо $\gamma = 2,7$?

4. Чому дорівнює температурний коефіцієнт швидкості реакції, якщо при збільшенні температури з 440 до 520 °С швидкість реакції зросла у 256 разів? На скільки градусів треба знизити температуру у системі, щоб константа швидкості цієї реакції зменшилась у 32 рази?

5. Якого значення набуває K_c (при 298 К) у системі $6\text{NO}_{2(\text{г})} + 2\text{CS}_{2(\text{л})} \leftrightarrow 2\text{CO}_{2(\text{г})} + 3\text{N}_{2(\text{г})} + 4\text{SO}_{2(\text{г})}$, якщо ΔG^0_{298} NO_2 , CS_2 , CO_2 і SO_2 відповідно дорівнюють, кДж/моль: 51; 64; -394 і -300? Якими будуть рівноважні концентрації NO_2 ; N_2 ; CO_2 і SO_2 при 750 °С за умови, що вихідні концентрації цих речовин дорівнюють, моль/л: 2,0; 4,0; 0,4 і 0,2?

Варіант 22

1. Яким чином слід змінити тиск у системі $4\text{HI}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} + 2\text{I}_{2(г)}$, щоб швидкість зворотної реакції збільшилась у 256 разів? Як зміниться швидкість прямої реакції при зменшенні концентрації HI у 3 рази?

2. В який бік буде зміщуватися рівновага у системі $\text{PCl}_{5(г)} \leftrightarrow \text{PCl}_{3(г)} + \text{Cl}_{2(г)}$, $\Delta H^0_{298} = 184$ кДж при зменшенні тиску, температури та концентрації PCl_3 ? Зміна яких параметрів буде сприяти зміщенню рівноваги у цій системі вліво?

3. У закриту посудину об'ємом $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ помістили SiH_4 масою $12,8 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ і O_2 масою $25,6 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ і отримали силіцій(IV) оксид. Якою буде концентрація цих речовин через 60 с, якщо $V_{\text{ср}}$ реакції взаємодії цих речовин при 480°C дорівнюватиме $0,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}\cdot\text{с}$? Якою є E_a цієї реакції, якщо $\gamma = 3,4$?

4. Чому дорівнює температурний коефіцієнт швидкості реакції, якщо при зниженні температури з 150 до 60°C швидкість реакції зменшилась у 19683 рази? На скільки градусів треба підвищити температуру у системі, щоб константа швидкості цієї реакції зросла у 243 рази?

5. Якого значення набуває K_c (при 298 K) у системі $2\text{SiCl}_{4(г)} + 4\text{H}_{2(г)} \leftrightarrow \text{SiH}_{4(г)} + 4\text{HCl}_{(г)}$, якщо ΔG^0_{298} SiCl_4 , SiH_4 і HCl відповідно дорівнюють, кДж/моль: -617 ; 57 і -95 ? Якими будуть рівноважні концентрації SiCl_4 ; H_2 ; SiH_4 і HCl при 80°C , за умови, що вихідні концентрації цих речовин дорівнюють, моль/л: $0,6$; $1,0$; $0,2$ і $0,5$?

Варіант 23

1. Яким чином слід змінити тиск у системі $\text{S}_{(к)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} \leftrightarrow \text{SO}_{2(г)} + 2\text{H}_{2(г)}$, щоб швидкість зворотної реакції зменшилась у 2187 разів? Як зміниться швидкість прямої реакції при збільшенні концентрації H_2O у 10 разів?

2. В який бік буде зміщуватися рівновага у системі $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(г)}$, $\Delta H^0_{298} = -113$ кДж при збільшенні тиску, зниженні температури, збільшенні концентрації газу NO_2 ? Зміна яких параметрів буде сприяти зміщенню рівноваги у цій системі вправо?

3. У закриту посудину об'ємом $8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ помістили AsCl_3 масою $217,2 \cdot 10^{-4} \text{ кг}$ і H_2 масою $3,6 \cdot 10^{-4} \text{ кг}$ та отримали Арсен (за умов реакції усі

речовини – гази). Якою буде концентрація цих речовин через 270 с, якщо $V_{\text{ср}}$ реакції взаємодії цих речовин при 850 °С дорівнюватиме $0,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с? Якою є E_a цієї реакції, якщо $\gamma = 2,75$?

4. Чому дорівнює температурний коефіцієнт швидкості реакції, якщо при збільшенні температури з 40 до 80 °С швидкість реакції збільшилась у 81 раз? На скільки градусів треба знизити температуру у системі, щоб константа швидкості цієї реакції зменшилась у 729 разів?

5. Якого значення набуває K_c (при 298 К) у системі $\text{Pu}_{(\text{к})} + 2\text{CO}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \leftrightarrow \text{PuO}_{2(\text{к})} + 2\text{CO}_{(\text{г})}$, якщо ΔG^0_{298} CO_2 , PuO_2 , CO відповідно дорівнюють, кДж/моль: –394; –1005 і –137? Якими будуть рівноважні концентрації CO_2 і CO при 650 °С, за умови, що вихідні концентрації цих речовин дорівнюють, моль/л: 3,0 і 0,2?

Варіант 24

1. Яким чином слід змінити тиск у системі $2\text{NH}_{3(\text{г})} + 3\text{Cl}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{N}_{2(\text{г})} + 6\text{HCl}_{(\text{г})}$, щоб швидкість зворотної реакції збільшилась у 2401 разів? Як зміниться швидкість прямої реакції при зменшенні концентрації Cl_2 у 6 разів?

2. В який бік буде зміщуватися рівновага у системі $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})} \leftrightarrow \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(\text{г})}$, $\Delta H^0_{298} = 58$ кДж при збільшенні тиску, температури та концентрації речовини N_2O_4 ? Зміна яких параметрів буде сприяти зміщенню рівноваги у цій системі вліво?

3. У закриту посудину об'ємом $1,5 \cdot 10^{-3}$ м³ помістили NO масою $90 \cdot 10^{-3}$ кг і H_2 масою $1,2 \cdot 10^{-3}$ кг та отримали динітроген. Якою буде концентрація цих речовин через 300 с, якщо $V_{\text{ср}}$ реакції взаємодії цих речовин при 150 °С дорівнюватиме $1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с? Якою є E_a цієї реакції, якщо $\gamma = 2,9$?

4. Чому дорівнює температурний коефіцієнт швидкості реакції, якщо при зниженні температури з 260 до 200 °С швидкість реакції зменшилась у 64 рази? На скільки градусів треба підвищити температуру у системі, щоб константа швидкості цієї реакції збільшилась у 256 разів?

5. Якого значення набуває K_c (при 298 К) у системі $3\text{OF}_{2(\text{г})} + 4\text{NH}_{3(\text{г})} \leftrightarrow \leftrightarrow 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 6\text{HF}_{(\text{г})} + 2\text{N}_{2(\text{г})}$, якщо ΔG^0_{298} OF_2 , NH_3 , HF і H_2O відповідно дорівнюють, кДж/моль: –5,0; –16; –229 і –273? Якими будуть рівноважні

концентрації OF_2 ; NH_3 ; H_2O ; HF і N_2 при 210°C , за умови, що вихідні концентрації цих речовин дорівнюють, моль/л: 0,8; 0,6; 0,1; 0,3 і 0,2?

Варіант 25

1. Яким чином слід змінити тиск у системі $6\text{HF}_{(\text{r})} + \text{N}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{NH}_{3(\text{r})} + 3\text{F}_{2(\text{r})}$, щоб швидкість прямої реакції збільшилась у 2187 разів? Як зміниться швидкість зворотної реакції при збільшенні концентрації HF у 8 разів?

2. В який бік буде зміщуватися рівновага у системі $\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})} + 2\text{CuO}_{(\text{к})} \leftrightarrow (\text{CuOH})_2\text{CO}_{3(\text{к})}$, $\Delta H_{298}^0 = -101$ кДж при збільшенні тиску, зниженні температури та концентрації CO_2 ? Зміна яких параметрів буде сприяти зміщенню рівноваги у цій системі вправо?

3. У закриту посудину об'ємом $2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ помістили PH_3 масою $8,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ і O_2 масою $16 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ та отримали H_3PO_4 . Якою буде концентрація цих речовин через 200 с, якщо $V_{\text{ср}}$ реакції взаємодії цих речовин при 600°C дорівнюватиме $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с? Якою є E_{a} цієї реакції, якщо $\gamma = 3,1$?

4. Чому дорівнює температурний коефіцієнт швидкості реакції, якщо при збільшенні температури з 180 до 220°C швидкість реакції зросла у 256 разів? На скільки градусів треба знизити температуру у системі, щоб константа швидкості цієї реакції зменшилась у 1024 рази?

5. Якого значення набуває $K_{\text{с}}$ (при 298 K) у системі $\text{NO}_{(\text{r})} + \text{NO}_{2(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{HNO}_{2(\text{r})}$, якщо ΔG_{298}^0 NO , NO_2 , H_2O і HNO_2 відповідно дорівнюють, кДж/моль: 87; 51; -229 і -45 ? Якими будуть рівноважні концентрації NO ; NO_2 ; H_2O і HNO_2 при 150°C , за умов, що вихідні концентрації цих речовин дорівнюють, моль/л: 0,9; 2,8; 0,1 і 0,3?

6.4. Розв'язання типових задач

Приклад 1. Зміна яких параметрів сприятиме зміщенню рівноваги вліво в системі: $\text{C}_{(\text{к})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})}$, $\Delta H_{298}^0 = 131,3$ кДж.

Розв'язання. Згідно з принципом Ле-Шательє, зміщенню рівноваги вліво сприятимуть:

а) збільшення концентрації CO і H_2 , оскільки при цьому рівновага зміщується у бік реакції, яка зменшує $[\text{CO}]$ і $[\text{H}_2]$ (у рівноважних системах

рівноважні концентрації речовин, виражені в моль/л, записують в квадратних дужках [X]);

б) збільшення тиску, що призводить до зміщення рівноваги у бік оборотної реакції, в результаті якої утворюється менша кількість речовини газів (1 моль (H_2O) ліворуч, ніж 2 моль (CO і H_2) праворуч);

в) зниження температури, оскільки реакція ендотермічна ($\Delta H^0 > 0$), тобто протікає з поглинанням тепла.

Приклад 2. У яку сторону зміститься рівновага оборотної реакції:
 $4\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{Cl}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$, $\Delta H^0_{298} = -116$ кДж при таких умовах:
а) підвищенні температури; б) підвищенні тиску; в) збільшенні концентрації $[\text{HCl}]$? Які будуть кінетичні рівняння прямої і зворотної реакцій?

Розв'язання.

а) Реакція екзотермічна і при підвищенні температури рівновага зміститься вліво;

б) реакція супроводжується зменшенням кількості речовини газів (від 5 до 4 моль), тому при підвищенні тиску рівновага зміщується праворуч;

в) при збільшенні концентрації $[\text{HCl}]$ рівновага зміщується у бік реакції, що призводить до зменшення кількості речовини HCl в системі, тобто праворуч. Згідно з законом діючих мас, кінетичні рівняння прямої $V_{\text{пр}}$ і зворотної $V_{\text{звор}}$ реакцій визначають виразами:

$$V_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} \cdot [\text{HCl}]^4 \cdot [\text{O}_2],$$

$$V_{\text{звор}} = k_{\text{звор}} \cdot [\text{Cl}_2]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2.$$

Приклад 3. Температурний коефіцієнт реакції дорівнює 2. На скільки градусів треба підвищити температуру, щоб швидкість реакції зросла у 8 разів?

Розв'язання. Згідно з правилом Вант-Гоффа відношення швидкостей реакції при температурах t_2 і t_1 визначається за формулою

$$\frac{v_{(t_2)}}{v_{(t_1)}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}.$$

Позначивши $\Delta t = t_2 - t_1$, отримаємо

$$\frac{v_{(t_2)}}{v_{(t_1)}} = 8; \quad 8 = 2^{\frac{\Delta t}{10}}; \quad \log_2 8 = \frac{\Delta t}{10}; \quad \frac{\Delta t}{10} = 3; \quad \Delta t = 3 \cdot 10 = 30.$$

Таким чином, температуру треба підвищити на 30 градусів.

Приклад 4. Концентрації речовин А, В і С в реакції, що протікає за рівнянням: $2A + B \rightarrow C$, становили відповідно 8,0; 3,5 і 0,3 моль/дм³. Через 0,3 години при певній температурі концентрація речовини А становила 7,2 моль/дм³. Яка середня швидкість реакції і якими стали концентрації речовин В і С?

Розв'язання. Швидкість реакції $a_1A_1 + a_2A_2 + \dots \rightarrow b_1B_1 + b_2B_2 + \dots$ визначається зміною концентрації ΔC однієї з речовин за час Δt :

$$v = \frac{\Delta C(A_1)}{-a_1 \Delta t} = \frac{\Delta C(A_2)}{-a_2 \Delta t} = \dots = \frac{\Delta C(B_1)}{b_1 \Delta t} = \frac{\Delta C(B_2)}{b_2 \Delta t} = \dots$$

Враховуючи, що 0,3 години становила 1080 с і

$\Delta C(A) = C_{t_2}(A) - C_{t_1}(A) = 7,2 - 8,0 = -0,8$ моль/л, отримаємо:

$$v = \frac{-0,8}{-0,2 \cdot 1080} = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3 \cdot \text{с}$$

Прийmemo, що об'єм системи під час реакції не змінюється і дорівнює 1 л. З рівняння виходить, що при взаємодії 2 моль речовини А в реакцію вступає 1 моль речовини В і утворюється 1 моль речовини С. Оскільки в реакцію вступило 0,8 моль А, та кількість речовини В, що вступила в реакцію, дорівнює $n(B) = \frac{0,8}{2} = 0,4$ моль, при цьому утвориться $n(C) = \frac{0,8}{2} = 0,4$ моль речовини С.

Отже, концентрації речовин В і С будуть такі:

$$C(B) = 3,5 - 0,4 = 3,1 \text{ моль/дм}^3;$$

$$C(C) = 0,3 + 0,4 = 0,7 \text{ моль/дм}^3.$$

Відповідь: $V_{\text{ср}} = 3,7 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³·с; $C(B) = 3,1$ моль/дм³, $C(C) = 0,7$ моль/дм³.

Приклад 5. У посудині об'ємом 8,5 дм³ знаходиться Н₂ масою 4 г і І₂ масою 254 г. Які будуть концентрації цих речовин через 120 с, якщо серед-

ня швидкість реакції дорівнює $7,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³·с?

Розв'язання.

Реакція протікає за рівнянням $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$.

Середня швидкість реакції визначається виразом

$$\nu = -\frac{\Delta C(\text{H}_2)}{\Delta t} = -\frac{\Delta C(\text{I}_2)}{\Delta t},$$

де ΔC – зміна концентрації $\Delta C = C_{t_2} - C_{t_1}$ за час $\Delta t = t_2 - t_1$.

Звідси $\Delta C = -\nu \cdot \Delta t$.

Знаходимо початкові концентрації. Кількість речовин H_2 і I_2 у початковий момент часу

$$n(\text{H}_2) = \frac{m(\text{H}_2)}{M(\text{H}_2)} = \frac{4}{2} = 2 \text{ моль}$$

$$n(\text{I}_2) = \frac{m(\text{I}_2)}{M(\text{I}_2)} = \frac{254}{254} = 1 \text{ моль}$$

Концентрації H_2 і I_2 рівні відповідно

$$C(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)}{V} = \frac{2}{8,5} = 2,353 \cdot 10^{-1} \text{ моль/дм}^3$$

$$C(\text{I}_2) = \frac{n(\text{I}_2)}{V} = \frac{1}{8,5} = 1,176 \cdot 10^{-1} \text{ моль/дм}^3$$

Знаходимо

$$\Delta C(\text{H}_2) = -7,5 \cdot 10^{-4} \cdot 120 = 9 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3.$$

Обчислюємо концентрації:

$$C_{t_2} = C_{t_1} + \Delta C;$$

$$\Delta C(\text{H}_2) = 2,353 \cdot 10^{-1} - 9 \cdot 10^{-2} = 1,453 \cdot 10^{-1} \text{ моль/дм}^3;$$

$$\Delta C(\text{I}_2) = 1,176 \cdot 10^{-1} - 9 \cdot 10^{-2} = 2,76 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3.$$

$$\text{Відповідь: } C(\text{H}_2) = 1,453 \cdot 10^{-1} \text{ моль/дм}^3, C(\text{I}_2) = 2,76 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3.$$

Приклад 6. Як зміниться швидкість реакції, що проходить за рівнянням: $3\text{H}_{2(\text{г})} + \text{N}_{2(\text{г})} = 2\text{NH}_{3(\text{г})}$, при підвищенні тиску в системі в 2,5 рази?

Розв'язання.

Швидкість прямої реакції визначається співвідношенням: $V_1 = k \cdot [\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2]$. При підвищенні тиску в системі, тобто реакційній посудині

ні, яку часто називають реактором, концентрації H_2 і N_2 збільшуються в 2,5 рази. Швидкість прямої реакції дорівнює:

$$V_2 = k \cdot (2,5 \cdot [\text{H}_2])^3 \cdot (2,5 \cdot [\text{N}_2]).$$

Отже,

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k \cdot (2,5[\text{H}_2])^3 \cdot (2,5[\text{N}_2])}{k \cdot [\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2]} = 2,5^4 = 39,1$$

Відповідь: Швидкість реакції збільшиться в 39,1 рази.

Приклад 7. Як зміниться швидкість реакції, що проходить за рівнянням: $4\text{Al}_{(\text{к})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{к})}$, при збільшенні концентрації O_2 в системі в 3 рази?

Розв'язання.

У виразі для швидкості реакції $V_1 = k \cdot [\text{O}_2]^3$. Замінюємо концентрацію O_2 :

$$V_2 = k \cdot (3 \cdot [\text{O}_2])^3$$

і знаходимо відношення

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k \cdot (3 \cdot [\text{O}_2])^3}{k \cdot [\text{O}_2]^3} = 27$$

Відповідь: Швидкість реакції зросте в 27 разів.

Приклад 8. У результаті першої реакції в одиниці об'єму за одиницю часу утворилося 6,0 г фосфіну, а в результаті другої реакції за тих же умов утворилося 12,0 г арсину. Яка з цих реакцій протікає з більшою швидкістю?

Розв'язання.

Під швидкістю хімічних реакцій розуміють зміну кількості однієї з реагуючих речовин або продукту реакції за одиницю часу в одиниці реакційного простору. Згідно з цим визначенням, швидкість першої реакції дорівнює кількості моль фосфіну, що утворився, за одиницю часу в одиниці об'єму, а швидкість другої реакції відповідно дорівнює кількості моль арсину, що утворився, за одиницю часу в одиниці об'єму. Швидкість тієї реакції буде більшою, в якій за одиницю часу в одиниці об'єму утвориться більша кількість речовини. Кількість речовини знаходимо як частку від ділення маси речовини на молярну масу речовини. Молярна маса фосфіну

дорівнює: $M(\text{PH}_3) = 34$ г/моль; молярна маса арсину $M(\text{AsH}_3) = 78$ г/моль. У першій реакції

$$\nu = \frac{m}{M} = \frac{6}{34} = 0,176 \text{ моль фосфіну, а в другій } \nu = \frac{m}{M} = \frac{12}{78} = 0,154 \text{ моль арси-}$$

ну, отже, перша реакція протікає з більшою швидкістю.

Відповідь: перша.

Приклад 9. Швидкість реакції при 60 °С становить 0,00027 моль/дм³с. Яка буде швидкість реакції при 100 °С, якщо при підвищенні температури на 10 °С швидкість реакції зросла в 2,3 рази?

Розв'язання.

Температурний коефіцієнт γ реакції дорівнює 2,3. Знаходимо швидкість реакції при 100 °С:

$$\nu(t_2) = \nu(t_1) \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

$$\nu(100) = \nu(60) \cdot 2,3^{\frac{100 - 60}{10}},$$

$$\nu(100) = 0,00027 \cdot 2,3^4 = 0,00756 \text{ моль/дм}^3 \cdot \text{с}.$$

Відповідь: 0,00756 моль/дм³·с.

Приклад 10. Реакція йде за рівнянням: $3\text{A}_{(\text{г})} + \text{B}_{(\text{г})} = \text{C}_{(\text{г})}$. Через деякий час після початку реакції концентрації речовин, що беруть участь в ній, стали: $C(\text{A}) = 3,0$ моль/дм³; $C(\text{B}) = 2,2$ моль/дм³; $C(\text{C}) = 0,2$ моль/дм³. Які були концентрації початкових речовин у початковий момент часу?

Розв'язання.

З рівняння реакції виходить, що для утворення 1 моль речовини С потрібно 3 моль речовини А і 1 моль речовини В. Якщо в результаті реакції утворилося 0,2 моль С, то було витрачено $3 \cdot 0,2 = 0,6$ моль речовини А і 0,2 моль речовини В (для кожного літра системи). Знаходимо вихідні концентрації:

$$C(\text{A}) = 3,0 + 0,6 = 3,6 \text{ моль/дм}^3;$$

$$C(\text{B}) = 2,2 + 0,2 = 2,4 \text{ моль/дм}^3.$$

Відповідь: $C(\text{A}) = 3,6$ моль/дм³, $C(\text{B}) = 2,4$ моль/дм³.

7. ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗЧИНІВ

Розчин. Сучасна теорія розчинів. Характеристика розчинів та способи вираження їхнього складу. Колігативні властивості розчинів.

7.1. Теоретичні положення

Після вивчення матеріалу цієї теми студенти повинні знати, які системи називають розчинами, що є основою якісних та кількісних методів визначення складу розчинів, основні положення сольватної теорії розчинів Д.І. Менделєєва, класифікацію розчинів за способом вираження їх складу та фізико-хімічні величини, які необхідно при цьому використовувати, уміти визначати такі способи вираження концентрації розчинів, як масова частка, молярна концентрація, молярна концентрація еквівалента, масова концентрація, а також робити перерахунок від одного способу вираження концентрації до іншого, а також з двох концентрацій розчинів, що задані, визначати потрібну.

Розчини мають велике значення як у природі, так і у техніці. Фізіологічні процеси, що перебігають в організмах тварин та рослин, різноманітні технологічні процеси (добування кислот, солей, лугів тощо) відбуваються у розчинах. Усі природні води є розчинами. Поширеність розчинів можна пояснити тим, що процес розчинення є довільним, тобто супроводжується зменшенням енергії Гіббса. Тому знайти чисті речовини у природних умовах або приготувати їх у лабораторії дуже важко. Абсолютно нерозчинних речовин не існує.

Розчин – це однорідна (гомогенна) система, яка складається з двох або більше компонентів (складових частин): розчинника, розчинених речовин і продуктів їх взаємодії. Розчин можна визначити і як рівноважну однорідну систему, яка досягла мінімуму енергії Гіббса за рахунок взаємодії усіх її частинок унаслідок усіх можливих типів взаємодії між ними.

Розчини мають як спільні риси з механічною сумішшю та хімічними сполуками і таки, що відрізняються від них. Як і механічна суміш, розчини

мають змінний склад, але на відміну від суміші розчин не можна поділити на компоненти простими фізичними методами (за допомогою магніту, фільтрування, відстоювання тощо). Це справедливо і для хімічних сполук, але сполуки на відміну від розчинів мають сталий склад.

За агрегатним станом розчини бувають рідкі, тверді і газоподібні. Прикладом рідких розчинів можуть бути розчини солей у воді, усі природні води; прикладом твердих – сплав нікелю й міді (з якого виготовляють монети) або сплав срібла і золота; прикладом газоподібних – суміші газів, повітря. Найбільше значення мають рідкі розчини. У цих розчинах відбувається більшість реакцій, тому що у рідкому стані створюються сприятливі умови як для переміщення молекул, так і для їх зближення, що є необхідним для хімічної взаємодії.

У хімічних реакціях розчинник виконує дві ролі – хімічного реагенту і хімічного середовища.

Найважливіше місце серед рідких розчинів займають системи, в яких розчинником є вода. Але останнім часом все ширше застосовуються і неводні розчинники – різноманітні неорганічні й органічні рідини, наприклад, безводна сірчана кислота, рідкий аміак, ацетон, спирти та ін.

Розчинником є той компонент розчину, що перебуває в такому самому агрегатному стані, що й розчин. Інші компоненти (інший компонент) називають розчиненими речовинами (розчиненою речовиною). Наприклад, при взаємодії хлориду натрію (тверда речовина) і води (рідина) утворюється рідкий розчин. У цьому випадку вода – розчинник, хлорид натрію – розчинена речовина. Часто розчини утворюються речовинами, що перебувають в однакових агрегатних станах, наприклад спирт (рідина) і вода (рідина). У цьому випадку розчинником вважається компонент з найбільшим вмістом у системі.

Розміри часточок у розчинах становлять менше ніж 10^{-10} м. Це означає, що в розчинах речовини перебувають у вигляді молекул, атомів або іонів. Кожну речовину можна охарактеризувати розчинністю. Це властивість речовини розчинятися у воді або іншому розчиннику. У воді можуть розчинятися тверді, рідкі і газоподібні речовини. За розчинністю у воді всі речовини поділяються на три групи: 1) добре розчинні; 2) мало розчинні і 3) практично не розчинні. Останні називаються також нерозчинними речо-

винами. Скло, срібло, золото – приклади практично не розчинних у воді речовин (тверді речовини). До них належить також олія, гас (рідкі речовини), благородні гази (газоподібні речовини). Прикладом малорозчинних у воді речовин можуть бути гіпс, PbSO_4 (тверді речовини), діетиловий естер, бензен (рідкі речовини), метан, азот, кисень (газоподібні речовини). Багато речовин у воді розчиняються досить добре. Прикладом таких речовин можуть бути цукор, мідний купорос, натрій гідроксид (тверді речовини), спирт, ацетон (рідкі речовини), гідрогенхлорид, амоніак (газоподібні речовини).

Як же відбувається процес розчинення? Д. І. Менделєєв створив гідратну теорію розчинів, яка пояснює хімічну природу процесу розчинення. Згідно з цією теорією під час розчинення утворюються сольвати – нестійкі хімічні сполуки розчиненої речовини з розчинником (у разі водних розчинів – гідрати). Гідратна теорія розчинів Д. І. Менделєєва та електролітичної дисоціації Арреніуса є основою сучасної теорії розчинів.

Сучасна теорія розчинів розглядає розчинення як сукупність таких процесів: 1) взаємодія розчинника з частинками розчиненої сполуки – *сольватація*; 2) руйнування структури розчиненої речовини (руйнування кристалічних ґраток) – *іонізація*; 3) розподіл сольватованих частинок у об'ємі розчинника – *дифузія*.

Перший процес – *сольватація* – супроводжується виділенням теплоти. Другий процес – *іонізація* – відбувається з поглинанням теплоти. Залежно від співвідношення значень цих теплових ефектів процес розчинення речовини може бути екзо- або ендотермічним. При цьому кількість теплоти, що виділяється або поглинається при розчиненні 1 моль речовини називають теплотою розчинення, або молярною теплотою розчинення (кДж/моль).

Залежно від розчинності речовини розчини бувають насиченими, ненасиченими і перенасиченими.

Насиченим називається такий розчин, який перебуває в динамічній рівновазі з надлишком розчиненої речовини. У насиченому розчині заданої температури міститься максимально можлива кількість розчиненої речовини.

У ненасиченому розчині міститься менше речовини, а в перенасиченому – більше, ніж у насиченому. Перенасичені розчини досить нестійкі. Легке струшування посудини або добавляння в розчин кристала солі спричиняє випадання в осад надлишку розчиненої речовини.

Поняття «насичені» і «ненасичені» розчини не слід ототожнювати з поняттями «концентровані» і «розведені» розчини. Існує багато малорозчинних речовин (Ca(OH)_2 , CaCO_3 тощо), насичені розчини яких мають низьку концентрацію розчиненої речовини. Досить часто розчинність речовини визначають масою розчиненої речовини, що за певної температури може розчинитися в певному об'ємі або у певній масі розчинника з утворенням насиченого розчину. Цю величину називають коефіцієнтом розчинності, позначають K_s і обчислюють за формулою

$$K_s = \frac{m_{\text{реч}}}{m_{\text{розч}}} . \quad (7.1)$$

При цьому чим більше значення коефіцієнта розчинності, тим більша маса або об'єм розчиненої речовини міститься у насиченому при даній температурі розчині.

На розчинність речовини впливають його хімічна природа, а також температура і тиск. Залежність розчинності речовин від їх природи можна описати емпіричним правилом: подібне розчиняється в подібному. Як правило, речовини іонної природи (солі, луги) або речовини, молекули яких є полярними (спирти, карбонові кислоти), добре розчиняються у полярних розчинниках, наприклад у воді.

Речовини молекулярної неполярної будови добре розчиняються в неполярних або малополярних розчинниках, погано – у воді (наприклад, йод розчиняється в органічних розчинниках і не розчиняється у воді).

Розчинність більшості твердих речовин з підвищенням температури збільшується. Наприклад, розчинність натрій хлориду (NaCl) з підвищенням температури зростає мало, магній сульфату (MgSO_4) – більш помітно, а калій нітрату (KNO_3) – значно.

Взаємна розчинність рідин також зростає з підвищенням температури. Це збільшення триває доти, поки температура не досягне значень, за яких рідини змішуються в будь-яких пропорціях.

Розчинність газів, навпаки, зменшується з підвищенням температури. Якщо налити в стакан холодної води і поставити його на стіл, через деякий час на його стінках з'являються бульбашки газів. Це пояснюється тим, що при підвищенні температури розчинність газів у воді зменшилася і вони виділилися.

Тиск впливає лише на розчинність газів. У разі збільшення тиску їх розчинність зростає, при зменшенні тиску – знижується.

Склад розчину виражають концентрацією або часткою розчиненої речовини. Розрізняють такі концентрації речовини в розчині: *молярну, масову, об'ємну*.

Молярна концентрація розчиненої речовини $C(x)$ визначається відношенням кількості розчиненої речовини до об'єму розчину, моль/л:

$$C(x) = \frac{n_{\text{реч}}}{V_{\text{розч}}} . \quad (7.2)$$

Молярна концентрація еквівалента розчиненої речовини $Cf(x)x$ визначається відношенням кількості еквівалентів розчиненої речовини до об'єму розчину, моль/л:

$$Cf(x)x = \frac{n_{\text{екв.реч}}}{V_{\text{розч}}} . \quad (7.3)$$

Молярна концентрація визначається відношенням кількості розчиненої речовини до 1000 г розчинника; моль/1000 г розчинника:

$$C_m = \frac{n_{\text{реч}}}{1000} . \quad (7.4)$$

Масова концентрація $T(x)$ визначається відношенням маси розчиненої речовини до об'єму розчину, г/л:

$$T(x) = m_{\text{реч}}/V_{\text{розч}} . \quad (7.5)$$

Об'ємна частка речовини φ визначається відношенням об'єму розчиненої речовини до об'єму розчину:

$$\varphi = \frac{V_{\text{реч}}}{V_{\text{розч}}} . \quad (7.6)$$

Розрізняють такі частки розчиненої речовини: *молярну, масову та об'ємну*. Найчастіше вживається масова частка.

Масова частка розчиненої речовини визначається відношенням маси розчиненої речовини до маси всього розчину:

$$\omega = \frac{m_{\text{реч}}}{m_{\text{розч}}} . \quad (7.7)$$

Раніше цю величину називали процентною концентрацією розчину.

Молярна частка розчиненої речовини x визначається відношенням кількості розчиненої речовини до суми кількостей усіх компонентів розчину:

$$x = \frac{n_{\text{реч}}}{\sum n} . \quad (7.8)$$

Об'ємна частка розчиненої речовини визначається відношенням об'єму розчиненої речовини до суми вихідних об'ємів усіх компонентів розчину:

$$\varphi = \frac{V_{\text{реч}}}{\sum V} . \quad (7.9)$$

Найпоширеніший спосіб приготування розчинів: з розчинної речовини (твердої, рідкої, газу) та розчинника.

Розведені розчини неелектролітів

Важливими фізичними властивостями рідких розчинів є осмотичний тиск, тиск (пружність) пари розчинника над розчином, температури замерзання та кипіння. Для розведених розчинів, в яких ефекти взаємодії розчинника з розчиненою речовиною незначні, ці властивості не залежать від хімічної природи речовини, а визначаються лише кількістю частинок (або кількістю моль) речовини і кількістю розчинника, у якому вони містяться.

Осмоз – явище дифузії розчинника у розчин крізь напівпроникну перегородку, що міститься між ними. Така перегородка проникна тільки для молекул розчинника, але не для частинок розчиненої речовини.

Молекули розчинника можуть проникати крізь перегородку в обох напрямках, але перехід їх з чистого розчинника у розчин здійснюється більш інтенсивно, оскільки концентрація молекул розчинника у самому розчиннику більша, ніж у розчині. Зрівняти швидкості протилежних процесів можливо, якщо додати до розчину деякий тиск, наприклад гідростатичний (коли рівень розчину у системі перебільшує рівень розчинника). Таким чином можна компенсувати осмотичний тиск розчину.

Осмотичний тиск розведеного розчину пропорційний його молярній концентрації і абсолютній температурі (закон Вант-Гоффа):

$$P_{\text{осм}} = c \cdot R \cdot T. \quad (7.10)$$

Формула має такий вигляд, якщо осмотичний тиск виражений у кПа, а універсальна газова стала 8,31 Дж/(мольК). Після нескладних перетворень цієї формули одержуємо вираз, аналогічний формулі Менделєєва – Клапейрона:

$$P_{\text{осм}} \cdot V = \frac{m}{M} RT. \quad (7.11)$$

де M – молекулярна маса розчиненої речовини; m – маса речовини, (г), що міститься в об'ємі розчину V , л.

Отже, осмотичний тиск дорівнює тиску, який створювала б уся розчинена речовина за умови її перебування у газоподібному стані і маючи при даній температурі об'єм, що дорівнює об'єму розчину.

Розчини з однаковим осмотичним тиском називають *ізотонічними*.

Наявність на поверхні (як і в об'ємі) розчину частинок розчиненої речовини ускладнює випаровування розчинника. Тому тиск його насиченої пари над розчином завжди нижчий, ніж над чистим розчинником при однаковій температурі. Для розведених розчинів тиск пари пропорційний молярній частці розчинника у розчині (закон Рауля):

$$P_1 = P_0 \cdot N_1, \quad (7.12)$$

де P_1 і P_0 – тиск насиченої пари відповідно над розчином і чистим розчинником за даної температури; N_1 – молярна частка розчинника, що дорівнює відношенню кількості молів розчинника до суми кількостей молів розчинника та розчиненої речовини.

Шляхом перетворення наведеної формули отримаємо вираз для визначення зниження тиску пари над розчином, яке пропорційне молярній частці розчиненої речовини:

$$P_0 - P_1 = \Delta P = P_0 \cdot N_2. \quad (7.13)$$

Молярна частка розчиненої речовини N_2 являє собою відношення кількості молів розчиненої речовини до суми кількості молей речовини та розчинника.

Кипіння рідини відбувається тоді, коли тиск її насиченої пари дорівнює атмосферному. При температурі кипіння розчинника тиск пари над

розчином нижчий, ніж над чистим розчинником. Отже, розчин за таких умов не закипає. Його кипіння починається при температурі, яка незначно перебільшує температуру кипіння розчинника (коли тиск пари над розчином збільшується до атмосферного).

Температура замерзання розчину також відрізняється від температури замерзання чистого розчинника. Наявність розчиненої речовини ускладнює зближення молекул рідини для формування кристалів розчинника. Зниження температури приводить до зменшення швидкостей молекул рідини, що збільшує ймовірність утворення з них твердої фази. Збільшення температури кипіння розчину і зниження температури його замерзання порівняно з чистим розчинником пропорційне молярній концентрації C_m , яка визначається кількістю речовини в молях у 1000 г розчинника:

$$\Delta t_{\text{кип}} = K_{\text{еб}} \cdot C_m; \quad \Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} \cdot C_m.$$

Коефіцієнти пропорційності $K_{\text{еб}}$ і $K_{\text{кр}}$ називають відповідно ебуліоскопічною та кріоскопічною сталими, які для кожного розчинника мають певні значення, що не залежать від природи розчиненої речовини і концентрації розчину.

Треба зазначити, що температури кипіння та замерзання розчинів є температурами, які характеризують початок цих процесів. При кипінні розчину його температура поступово підвищується, а при замерзанні – знижується, тому що кількість розчинника у рідкій фазі постійно зменшується, а концентрація розчину відповідно збільшується.

Якщо знати температуру кипіння або замерзання розчину та його масовий склад, то можна розрахувати молекулярну масу розчиненої речовини. Якщо в G грамах розчинника міститься g грамів речовини з невідомою молекулярною масою, то молярна концентрація розчину:

$$C_m = \frac{1000g}{GM}.$$

Тоді:

$$\Delta t = K \frac{1000g}{GM};$$

$$M = \frac{1000Kg}{G\Delta t}.$$

7.2. Запитання для самоконтролю

1. Що називають розчином? Чим відрізняється розчин від механічної суміші та від хімічної сполуки?
2. Які фізичні та хімічні процеси відбуваються під час розчинення?
3. Що таке «розчинник», «розчинена речовина»? Які існують способи приготування розчинів?
4. Чи завжди для водних розчинів воду слід визначати як розчинник (навести приклади)? Чи може бути розчинник хімічним реагентом?
5. Які фактори впливають на розчинність твердих, рідких, газоподібних речовин у воді?
6. Що таке насичений, ненасичений, пересичений розчин? Що таке концентрований та розведений розчин?
7. Чи може насичений розчин бути розведеним, ненасичений концентрованим?
8. Чи існує залежність між агрегатним станом речовини, що розчиняється, та тепловим ефектом його розчинення?
9. Що називають концентрацією компонента у розчині?
10. На які групи можливо поділити способи вираження концентрації розчинів? Які фізичні величини використовують у хімії для кількісного вираження складу розчинів?
11. Що називають масовою часткою розчиненої речовини у розчині? В яких одиницях її виражають та за якою формулою обчислюють?
12. Що називають масовою концентрацією компонента у розчині? Яка розмірність цієї величини та за якою формулою її обчислюють?
13. Що таке молярна концентрація розчину? В яких одиницях її виражають і за якою формулою обчислюють?
14. Що називають молярною концентрацією еквівалента? В яких одиницях її виражають та за якою формулою обчислюють?
15. Які дані необхідно застосувати для перерахунку масової концентрації розчину в об'ємну та навпаки?
16. Що називають молярною часткою розчиненої речовини у розчині? В яких одиницях її виражають та за якою формулою обчислюють?
17. Як формулюється закон Вант-Гоффа?

18. Що таке молярність розчину? В яких одиницях її виражають та за якою формулою її можна обчислити?

19. У чому полягає особливість розрахунку концентрації компонентів розчину при приготуванні його з кристалогідрату та води?

20. У чому сутність правила змішування («правила хреста») при приготуванні розчину проміжної концентрації з більш розбавленого та більш концентрованого розчинів?

7.3. Індивідуальні завдання за темою: «Способи вираження складу розчинів. Розведені розчини неелектролітів»

7.3.1. Розчин речовини має склад, що наведено у табл. 7.1. Обчислити необхідні величини (знаки питання у відповідних графах) та знайти необхідний об'єм розчину (остання колонка у табл. 7.1)

7.3.2. Розчин неелектроліту має характеристики, що наведені у табл. 7.2. Обчислити необхідну величину (остання колонка у табл. 7.2)

Таблиця 7.1 – Варіанти завдань

№ вар.	Речовина X	Склад розчину				Густина розчину, ρ г/см ³	Знайти об'єм заданого розчину, що є необхідним для приготування:
		$\omega(X)$, %	$g(X)$, г/л	$c(X)$, моль/дм ³	$c\left(\frac{1}{f}(X)\right)$, моль/дм ³		
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Na ₂ CO ₃	12	?	?	–	1,125	100 г розчину з $\omega = 5$ %
2	HCl	?	–	12,5	?	1,190	500 мл 1М розчину
3	H ₃ PO ₄	?	?	–	19,2	1,315	200 мл 0,5М розчину
4	NaOH	?	?	18,0	–	1,505	200 г розчину з $\omega = 5$ %
5	H ₂ SO ₄	–	521,2	?	?	1,303	1 л 2М розчину
6	KOH	50	?	?	–	1,538	400 мл 1М розчину
7	HNO ₃	?	?	–	12,2	1,350	500 г розчину з $\omega = 10$ %
8	HClO ₄	?	?	8,1	–	1,475	2 л 0,1М розчину
9	HCl	?	189,8	–	?	1,085	1500 г розчину з $\omega = 2$ %
10	H ₂ SO ₄	?	?	7,2	–	1,400	5 л 0,5М розчину
11	H ₃ PO ₄	72	?	–	?	1,540	500 мл 0,1М розчину
12	HNO ₃	30	?	?	–	1,180	2 л 1М розчину

Продовження таблиці 7.1

1	2	3	4	5	6	7	8
13	Na_2CO_3	?	74,2	?	—	1,070	200 г розчину з $\omega = 3 \%$
14	HClO_4	63	?	—	?	1,580	100 мл 0,2М розчину
15	NaOH	40	?	?	—	1,430	500 мл 1,5М розчину
16	HNO_3	?	?	10,2	—	1,305	800 г розчину з $\omega = 5 \%$
17	H_2SO_4	?	—	?	10,9	1,310	500 мл 0,5М розчину
18	KOH	?	614,9	—	?	1,430	1,5 л 2М розчину
19	H_3PO_4	?	—	2,8	?	1,140	500 г розчину з $\omega = 10 \%$
20	HCl	50	?	?	—	1,149	0,7 л 1М розчину
21	HNO_3	?	?	10,2	—	1,305	300 г розчину з $\omega = 15 \%$
22	Na_2CO_3	?	70,2	?	—	1,070	600 г розчину з $\omega = 23 \%$
23	H_3PO_4	?	—	2,8	?	1,140	200 г розчину з $\omega = 18 \%$
24	HClO_4	30	?	?	—	1,149	0,5 л 2М розчину
25	HCl	35	?	?	—	1,149	0,8 л 3М розчину

Таблиця 7.2 – Варіанти завдань

Варіант	Речовина	Вміст речовини у розчині	P_0 , Па	P , Па	$P_{\text{осм}}$, Па	$\Delta t_{\text{кип}}$, °C	$\Delta t_{\text{зам}}$, °C	t , °C	$K_{\text{кр}}$	$K_{\text{сб}}$	Величина, яку треба розрахувати
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	15,8 г у 100 мл розчину	—	—	—	—	—	0	—	—	$P_{\text{осм}}$
2	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	13,68 г у 90г H_2O	25000	—	—	—	—	65	—	—	P
3	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	3 г у 25 мл H_2O	—	—	—	—	— 3,72	—	—	—	$K_{\text{кр}}(\text{H}_2\text{O})$
4	—	0,512 г у 100 г C_6H_6	—	—	—	—	—0,204	—	5,10	—	$M(\text{речовини})$
5	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	—	4245,2	4211,9	—	—	—	30	—	—	$\omega(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$
6	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	54 г в 1 л H_2O	1312,9	—	—	—	—	11	—	—	P

Продовження таблиці 7.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
7	CH ₂ O	1,5 г у 200 мл розчину	–	–	581606	–	–	–	–	–	<i>T</i>
8	–	0,75 г у 200 мл розчину	–	–	283710	–	–	0	–	–	<i>M</i> (речовини)
9	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	–	–	–	–	–	–0,930	–	1,86	–	ω (C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁)
10	–	0,05 моль на 0,95 моль H ₂ O	104991	–	–	1	–	101	–	–	<i>P</i>
11	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	16,7 г у 350 г H ₂ O	–	–	–	–	–	20	–	–	<i>P</i> _{осм}
12	–	1,5 г у 250 мл розчину	–	–	79034	–	–	13	–	–	<i>M</i> (речовини)
13	C ₂ H ₅ OH	2 % у воді	–	–	–	–	–	–	1,86	–	$\Delta t_{\text{зам}}$
14	–	–	–	–	593765	–	–	20	–	–	<i>c</i> (речовини)
15	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	–	4160,6	4242,9	–	–	–	30	–	–	<i>P</i> _{осм}
16	HO(CH ₂) ₂ OH	50 г у 500 г H ₂ O	–	–	–	–	–	–	1,86	–	$\Delta t_{\text{зам}}$
17	S _x (сірка)	0,512 г у 20 г C ₆ H ₆	–	–	–	0,081	–	–	–	2,57	<i>M</i> (S _x)
18	(C ₄ H ₉) ₃ PO ₄	5 % у C ₆ H ₆	–	7878	–	–	–	15	–	–	<i>P</i> ₀
19	C ₆ H ₅ COOH	1,22 г у 100 г розчину у CS ₂	–	–	–	0,229	–	–	–	–	<i>K</i> _{сб} (CS ₂)

Закінчення таблиці 7.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
20	$C_{12}H_{22}O_{11}$	–	–	–	–	–	–1,5	–	–	–	$\omega(C_{12}H_{22}O_{11})$
21	C_3H_7COOH	8 М (густина розчину в $CHCl_3$ 1,48 г/см ³)	26664	–	–	–	–	20	–	–	P
22	$C_6H_{12}O_6$	–	–	–	–	0,25	–	–	–	0,52	$\omega(C_6H_{12}O_6)$
23	$(NH_2)_2CO$	–	–	–	–	–	–0,465	–	1,86	–	$\omega((NH_2)_2CO)$

7.4. Розв'язання типових задач

Приклад 1. Обчисліть масу натрій хлориду та об'єм води, які необхідно взяти для приготування розчину натрій хлориду масою 300 г з масовою часткою солі 5 %.

Розв'язання. $m(NaCl) = m_{розч} \frac{\omega}{100} = 300 \frac{5}{100} = 15 \text{ г}.$

Маса хлориду натрію дорівнює $m(H_2O) = 300 \text{ г} - 15 \text{ г} = 285 \text{ г}.$

Об'єм води: $V(H_2O) = 285/1000 \text{ г/л} = 0,285 \text{ л}$, де 1000 г/л – густина води (ρ).

Приклад 2. Яку масу мідного купоросу $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ та води треба взяти, щоб приготувати розчин купрум(II) сульфат масою 250 г з масовою часткою $CuSO_4$ 7 % ?

Розв'язання. $m(CuSO_4) = 250 \frac{7}{100} = 17,5 \text{ г},$

але використовується кристалогідрат купрум сульфат, який містить, крім $CuSO_4$ також і воду. Тобто для визначення маси кристалогідрату, яка містить відповідну масу $CuSO_4$ складемо пропорцію:

$$M(CuSO_4 \cdot 5H_2O) = 250 \text{ г/моль}; M(CuSO_4) = 160 \text{ г/моль}.$$

$$\begin{array}{rcl} 160 \text{ г } CuSO_4 & - & 5H_2O \\ 17,5 \text{ г} & - & x \text{ г} \end{array}$$

$$x = \frac{17,5 \cdot 250}{160} = 27,34 \text{ г}$$

Маса води: $m(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{розч}} - m(\text{CuSO}_4) = 250 \text{ г} - 27,34 \text{ г} = 222,66 \text{ г}$.

Приклад 3. Яку масу соди Na_2CO_3 треба взяти, щоб приготувати 250 мл 0,25М розчину?

Розв'язання. Спочатку визначимо кількість речовини натрій карбонату, яка міститься у 250 мл, або 0,25 л розчину:

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,25 \text{ моль/л} \cdot 0,25 \text{ л} = 0,0625 \text{ моль}.$$

Маса натрій карбонату, необхідна для приготування потрібного розчину, дорівнюватиме добутку кількості речовини на його молярну масу:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,0625 \text{ моль} \cdot 106 \text{ г/моль} = 6,625 \text{ г},$$

Приклад 4. Гідрогенсульфід об'ємом 14 мл розчинили у воді масою 500 г (н. у.). Обчисліть масову частку сірководню в розчині.

Розв'язання. Визначимо кількість речовини гідрогенсульфіду, розчиненого у воді:

$$n(\text{H}_2\text{S}) = \frac{V(\text{H}_2\text{S})}{V_m}; \quad n(\text{H}_2\text{S}) = \frac{0,014}{22,4} = 0,000625 \text{ моль}.$$

Маса розчиненого гідрогенсульфіду:

$$m(\text{H}_2\text{S}) = n(\text{H}_2\text{S}) \cdot M(\text{H}_2\text{S})$$

$$m(\text{H}_2\text{S}) = 0,000625 \cdot 34 = 0,02125 \text{ г}.$$

Маса розчину

$$m_{\text{розч}} = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{H}_2\text{S}) = 500 + 0,02125 \approx 500,02 \text{ г}.$$

Обчислимо масову частку гідрогенсульфіду в добутому розчині:

$$\omega(\text{H}_2\text{S}) = \frac{m(\text{H}_2\text{S}) \cdot 100}{m_{\text{розч}}} = \frac{0,02125}{500,02} = 0,00425 \text{ \%}.$$

Приклад 5. Який об'єм води та розчину хлоридної кислоти з масовою часткою 20 % та густиною 1,1 г/мл треба взяти, щоб приготувати 250 г розчину з масовою часткою HCl 2 %.

Розв'язання. Ця задача ілюструє ще один спосіб приготування розчину – розведенням розчину з більшою концентрацією розчинником.

Спочатку визначимо масу гідрогенхлориду HCl, що міститься в одержаному розчині масою 250 г з масовою часткою HCl 2 %:

$$m(\text{HCl}) = \frac{2 \cdot 250}{100} = 5 \text{ г.}$$

Далі знайдемо масу вихідного розчину з масовою часткою HCl 20 %:

$$m_{\text{розч}} = \frac{5 \cdot 100}{20} = 25 \text{ г.}$$

Обчислимо об'єм вихідного розчину кислоти масою 25 г:

$$V_{\text{розч}} = \frac{25 \text{ г}}{1,1 \text{ г/мл}} = 22,7 \text{ мл.}$$

Об'єм води: $m(\text{H}_2\text{O}) = m_{\text{розч}} - m_{\text{вих. розч}} = 250 \text{ г} - 25 \text{ г} = 225 \text{ г};$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{225 \text{ г}}{1 \text{ г/мл}} = 225 \text{ мл.}$$

Існує ще один спосіб приготування розчинів – концентруванням вихідного розчину. З цією метою можна або додати до вихідного розчину якусь кількість розчиненої речовини, або вилучити з розчину надлишок розчинника (випарюванням, виморожуванням тощо).

Приклад 6. Визначити масу Натрій хлориду, яку треба додати до 200 г розчину Натрій хлориду з масовою часткою NaCl 10%, щоб одержати розчин з масовою часткою Натрій хлориду 15 %.

Розв'язання. Спочатку визначимо масу NaCl у вихідному розчині

$$m(\text{NaCl}) = \frac{10 \cdot 200}{100} = 20 \text{ г.}$$

Відповідно маса води у цьому розчині

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 200 - 20 = 180 \text{ г.}$$

Далі складемо таку пропорцію. У 100 г розчину з масовою часткою 15 % буде 15 г NaCl і 85 г води. Тобто

на 85 г води — 15 г солі NaCl, а

на 180 г води — x г

$$x = \frac{180 \cdot 15}{85} = 31,8 \text{ г NaCl}$$

Для приготування потрібного розчину слід додати до вихідного розчину $31,8 - 20 = 11,8$ г солі NaCl.

Приклад 7. Визначити масу води, яку слід випарити з 200 г розчину з масовою часткою натрій сульфату 15 %, щоб одержати розчин з масовою часткою 20 % цієї солі.

Розв'язання. Визначимо масу натрій сульфату у вихідному (15 %) розчині:

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{200 \cdot 15}{100} = 30 \text{ г.}$$

Відповідно маса води у цьому розчині:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 200 \text{ г} - 30 \text{ г} = 170 \text{ г.}$$

Складемо пропорцію: у 100 г розчину з масовою частку 20 % міститься 80 г води, тобто

20 г натрій сульфату – 80 г води,

30 г натрій сульфату – x г води,

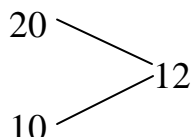
$$x = \frac{30 \cdot 80}{20} = 120 \text{ г.}$$

Відповідь: треба випарити $170 \text{ г} - 120 \text{ г} = 50 \text{ г}$ води.

Розглянемо останній спосіб приготування розчинів. Розчину з проміжною концентрацією з розчину, що має більшу концентрацію, та з розчину, що має меншу концентрацію однієї речовини. Цей спосіб має назву *правило змішування* або *правило хреста*.

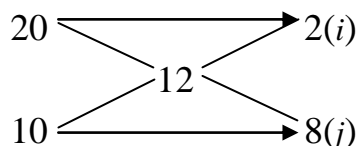
Приклад 8. У лабораторії є розчини з масовою часткою натрій хлориду 10 і 20 %. Визначте масу кожного з розчинів, які потрібно змішати, щоб приготувати 300 г розчину з масовою часткою солі 12 %.

Розв'язання. Складемо діаграму, у верхній частині якої запишемо значення масової частки найбільш концентрованого розчину, у середній – масову частку розчину, який слід приготувати. У нижній – масову частку розчину з найменшою концентрацією:



Далі від значення найбільш концентрованого розчину віднімемо значення масової частки розчину, що треба приготувати, і отриману величину розмістимо у нижній частині по діагоналі (нехай це буде j). У верхній час-

тині (по діагоналі) запишемо різницю між значенням розчину, який слід приготувати, та значенням масової частки розчину з найменшою концентрацією (нехай це буде i). Остаточно діаграма матиме вигляд:



З цієї діаграми випливає, що для приготування необхідного розчину слід взяти $i = 2$ частки (за масою) 20 %-го та $j = 8$ часток розчину з масовою часткою 10 %. Розрахуємо маси кожного з розчинів за формулами:

$$m(20\% \text{ розч.}) = \frac{i}{i+j} m(12\% \text{ розч.});$$

$$m(10\% \text{ розч.}) = \frac{j}{i+j} m(12\% \text{ розч.}).$$

$$m(20\% \text{ розч.}) = \frac{2}{2+8} \cdot 300 = 60 \text{ г};$$

$$m(10\% \text{ розч.}) = \frac{8}{2+8} \cdot 300 = 240 \text{ г}.$$

Приклад 9. Розрахувати осмотичний тиск розчину, у 200 мл якого міститься 11,4 г цукру $C_{12}H_{22}O_{11}$. Температура розчину дорівнює 7°C .

Розв'язання. В 1 л розчину міститься $\frac{11,4 \cdot 1000}{200} = 57$ г цукру.

Визначимо молярну концентрацію розчину.

Молярна маса цукру $M(C_{12}H_{22}O_{11}) = 342$ г/моль.

Складемо пропорцію:

1М розчин містить 342 г цукру в 1 л,

x М розчин 57 г цукру в 1 л,

$$c(x) = 0,1667M$$

Знайдемо осмотичний тиск:

$$P_{\text{осм}} = cRT = 0,1667 \cdot 8,31 \cdot 280 = 388 \text{ кПа}.$$

Приклад 10. Визначити молекулярну масу аніліну, якщо його розчин з масовою часткою 1 % (густиною близько 1 г/см^3) при 0°C має осмотичний тиск 244 кПа.

Розв'язання. У кожних 100 г, або 100 мл (оскільки густина близько 1 г/см³) розчину міститься 1 г аніліну. Визначимо молекулярну масу речовини:

$$M = \frac{mRT}{P_{\text{осм}} V} = \frac{1 \cdot 8,31 \cdot 273}{244 \cdot 0,1} = 93 \text{ г / моль.}$$

Відповідь: молекулярна маса аніліну дорівнює 93 г/моль.

Приклад 11. Визначити осмотичний тиск, що створює розчин, який має молярну концентрацію 0,1 моль/л.

Розв'язання. Складемо пропорцію:

1 л розчину містить 0,1 моль речовини;

22,4 л розчину – x моль;

$x = 2,24$ моль.

Якщо у 22,4 л розчину міститься 1 моль речовини, то осмотичний тиск дорівнює 101,3 кПа. Знайдемо осмотичний тиск, який створюють 22,4 л розчину, в яких міститься 2,24 моль речовини:

$$y = \frac{2,24 \cdot 101,3}{1} = 227.$$

Відповідь: осмотичний тиск 0,1 М розчину неелектроліту при 0 °С дорівнює 227 кПа.

Приклад 12. Визначити тиск пари над розчином. Речовина $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ масою 12 г розчинили у 180 г води при температурі 100 °С.

Розв'язання. $M(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = 60$ г/моль; $M(\text{H}_2\text{O}) = 18$ г/моль. Речовини $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ у розчині міститься $\nu = \frac{m}{M} = \frac{12}{60} = 0,2$ моль, води – $\nu = \frac{m}{M} = \frac{180}{18} = 10$ моль.

Тиск пари над чистою водою при 100 °С (температура кипіння) дорівнює 101,3 кПа.

Визначимо тиск пари над розчином:

$$P'_{\text{осм}} = i \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = i \cdot c \cdot R \cdot T.$$

Розрахунок можна виконати також іншим способом:

$$P_1 = P_0 - \Delta P = P_0 - P_0 \cdot N = 101,3 - \frac{0,2}{10 + 0,2} = 99,3 \text{ кПа.}$$

Відповідь: тиск пари над розчином становить 99,3 кПа.

Приклад 13. Обчислити молекулярну масу неелектроліту, якщо тиск пари над його 8 %-м розчином у етиловому спирті при 20 °С становить 7,02 кПа, а тиск пари над чистим розчинником при такій самій температурі дорівнює 7,22 кПа.

Розв'язання. У кожних 100 г 8 %-го розчину міститься 92 г спирту та 8 г неелектроліту. Кількість молів спирту становить $\nu = \frac{m}{M} = \frac{92}{46} = 2$ моль ($M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 46$ г/моль), а кількість молів неелектроліту $8/M_{\text{н}}$ молів ($M_{\text{н}}$ – молекулярна маса неелектроліту). Відповідно до цього знайдемо молярну частку розчинника:

$$N_1 = \frac{2}{2 + \frac{8}{M_{\text{н}}}}.$$

Виконавши підстановки, одержимо рівняння з одним невідомим ($M_{\text{н}}$):

$$\begin{aligned} P_1 &= P_0 \cdot N_1 \\ 7,02 &= 7,22 \cdot \frac{2}{2 + \frac{8}{M_{\text{н}}}} \\ M_{\text{н}} &= 140,4 \end{aligned}$$

Відповідь: молекулярна маса неелектроліту дорівнює 140,4 г/моль.

Приклад 14. Скільки гліцерину $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ необхідно додати до 100 г води, щоб одержаний розчин закипів при 101 °С? Ебуліоскопічна стала для води становить 0,52.

Розв'язання. Знайдемо молярну концентрацію розчину, що кипить при 101 °С:

$$c_m = \frac{\Delta t_{\text{кип}}}{K_{\text{еб}}} = \frac{101 - 100}{0,52} = 1,92.$$

У такому розчині на 1000 г води припадає 1,92 моль гліцерину на 1000 г води – x моль;

$x = 0,192$ моль;

$M(\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3) = 92$ г/моль; маса гліцерину становить

$m = \nu \cdot M = 0,192 \cdot 92 = 17,7$ г.

Відповідь: до 100 г води необхідно додати 17,7 г гліцерину.

8. РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Електролітична дисоціація. Ступінь і константа дисоціації. Реакції в розчинах електролітів. Електролітична дисоціація води. Іонний добуток води. Водневий показник. Поняття про індикатори. Гідроліз солей.

8.1. Теоретичні положення

Розчини деяких речовин у воді не проводять електричний струм. Такі речовини називаються *неелектролітами*. До їх складу належить багато органічних сполук, наприклад, вуглеводи, спирти, альдегіди, кетони.

Водні розчини деяких речовин є провідниками електричного струму. Ці речовини належать до електролітів, як і кислоти, основи, солі і більша частина оксидів.

Багато речовин виявляють властивості електролітів у розплавленому стані. Електрична провідність розчинів і розплавів зумовлена наявністю у них позитивно і негативно заряджених іонів, які утворюються з молекул чи кристалічних речовин, наприклад з молекул, здатних розпадатися на іони (хімічні сполуки, в яких існує іонний зв'язок, гетеролітичний розпад молекул з ковалентним зв'язком) або спричиняти іонізацію розчинника, наприклад $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Ізотонічний коефіцієнт

Ізотонічний коефіцієнт визначає, у скільки разів осмотичний тиск $P'_{\text{осм}}$, підвищення температури кипіння $\Delta t'_{\text{кип}}$ (або зниження температури замерзання $\Delta t'_{\text{зам}}$), зниження тиску пари розчинника для розчину електроліту, знайдені дослідним шляхом, більші відповідних величин ($P'_{\text{осм}}$, $\Delta t'_{\text{кип}}$, $\Delta t'_{\text{зам}}$, $\Delta p'$) для розчинів неелектролітів при тій самій молярній концентрації.

Відхилення розчинів електролітів від законів Вант-Гоффа і Рауля пояснюється тим, що при розчиненні електроліту у воді збільшується загальна кількість часток через те, що електроліти розпадаються на іони.

Значення ізотонічного коефіцієнта для розчинів електролітів більше одиниці, а для розчинів неелектролітів дорівнює одиниці.

Коефіцієнт визначається для кожного розчину експериментальним шляхом, наприклад, за зниженням тиску пари або температури замерзання, або за підвищенням температури кипіння.

Осмотичний тиск для розчинів електролітів з урахуванням ізотонічного коефіцієнта дорівнює:

$$p'_{\text{осм}} = i \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = i \cdot c \cdot R \cdot T. \quad (8.1)$$

Перший закон Рауля для електролітів має такий вигляд:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = i \frac{n}{N + n}. \quad (8.2)$$

Другий закон Рауля:

$$\Delta t'_{\text{кип}} = i \frac{K_e \cdot 1000 g}{G \cdot M}. \quad (8.3)$$

Ступінь дисоціації. Сила електролітів

Ступінь дисоціації (α) електроліту – це відношення кількості речовини електроліту, що розщепився на іони, до загальної кількості речовини цього електроліту, введенного у розчин:

$$\alpha = \frac{n_{\text{дис}}}{N}. \quad (8.4)$$

Ступінь дисоціації – безрозмірна величина, її виражають у частках одиниці або у відсотках. При повній дисоціації електроліту на іони $\alpha = 1$, або 100 %. Для неелектролітів, які не дисоціюють на іони, $\alpha = 0$. Ступінь дисоціації залежить від концентрації електроліту і температури.

Усі електроліти поділяють на слабкі та сильні. Сильні електроліти у розчинах практично повністю дисоціюють на іони.

Незважаючи на практично повну дисоціацію сильних електролітів, значення їх ступенів дисоціації, визначені експериментально, звичайно менші 100 %. Це пов'язано з процесом дисоціації іонів.

Слабкі електроліти у розчинах дисоціюють лише частково, і в розчині встановлюється динамічна рівновага між недисоційованими частками й іонами.

Ступінь дисоціації та ізотонічний коефіцієнт пов'язані між собою співвідношенням

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1}, \quad (8.5)$$

де n – кількість іонів, які утворює речовина під час дисоціації.

Слабкі електроліти

Константа дисоціації. Закон розбавлення Оствальда.

Дисоціацію слабого електроліту $AB = A^+ + B^-$, як будь-який рівноважний процес, можна охарактеризувати константою рівноваги, яка називається *константою дисоціації*:

$$K_{\text{дис}} = \frac{c_{A^+} \cdot c_{B^-}}{c_{AB}}, \quad (8.6)$$

де c_{A^+} , c_{B^-} , c_{A^+} , c_{AB} – рівноважні молярні концентрації іонів A^+ , B^- і недисоційованих частинок AB .

Константа дисоціації і ступінь дисоціації пов'язані між собою співвідношенням (закон розбавлення (розведення) Оствальда):

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1-\alpha}, \quad (8.7)$$

де c – молярна концентрація електроліту.

Для дуже слабого електроліту ($\alpha \ll 1$) значенням ступеня дисоціації у знаменнику можна знехтувати, тоді

$$K_{\text{дис}} = \alpha^2 \cdot c$$

або

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{c}}. \quad (8.8)$$

Активна концентрація іонів сильних електролітів

Властивості сильних електролітів визначаються активністю їх іонів. У зв'язку з цим для розчинів сильних електролітів загальна концентрація c , яка визначається аналітично, замінюється ефективною (тобто виявляється в дії) концентрацією, що називається активністю електроліту або його іонів (α). Активність іона α дорівнює його концентрації, яка помножена на коефіцієнт активності (f):

$$\alpha = f \cdot c. \quad (8.9)$$

Залежність активності іона від концентрації всіх іонів, що має розчин, визначається іонною силою, яка розраховується як напівсума концентрацій (c), кожна активність іона α яких помножена на квадрат його заряду z :

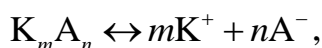
$$I = \frac{1}{2} \cdot (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + c_3 z_3^2 + \dots + c_n z_n^2).$$

Для розбавлених розчинів, іонна сила яких не перевищує 0,01, залежність коефіцієнта активності від іонної сили розчину описується рівнянням:

$$\lg f = -0,5117 \cdot z_1 \cdot z_2 \sqrt{I}.$$

Добуток розчинності

За законом діючих мас для насиченого розчину важкорозчинного сильного електроліту $K_m A_n$, який дисоціює у розчині за рівнянням



можна записати:

$$c_{K^+}^m \cdot c_{A^-}^n = K c_{K_m A_n} = \text{ДР},$$

де $c_{K^+}^m$, $c_{A^-}^n$ – концентрація відповідно катіонів і аніонів; $c_{K_m A_n}$ – концентрація недисоційованих частинок електроліту, яка в присутності надлишку нерозчинного електроліту являє собою сталу величину; ДР – добуток розчинності (стала величина при сталій температурі).

Якщо маємо бінарний електроліт, який у розчині дисоціює практично націло, то

$$c_{K^+} = c_{A^-} = \sqrt{\text{ДР}} = S, \quad (8.10)$$

де S – розчинність даного електроліту, моль/л; c_{K^+} і c_{A^-} – концентрація відповідно катіона і аніона, моль/л.

Оскільки у розчинах електролітів стан іонів визначається їх активністю, то для бінарних електролітів рівняння ДР має вигляд

$$a_{K^+} + a_{A^-} = \text{ДР}. \quad (8.11)$$

Якщо маємо електроліти типу $K_2 A$, то

$$S = \frac{1}{2} c_{K^+} = c_{A^{2-}} = \sqrt[3]{\frac{\text{ДР}}{4}};$$

якщо типу $K A_2$, то

$$S = c_{K^+} = \frac{1}{2} c_{A^{2-}} = \sqrt[3]{\frac{\text{ДР}}{4}}.$$

Якщо частинка електроліту при дисоціації утворює два або кілька однакових іонів, то в рівнянні для ДР концентрації (активності) їх іонів необхідно підносити у відповідний степінь, наприклад:

$$\text{ДР}_{\text{CaF}_2} = c_{\text{Ca}^{2+}} c_{\text{F}^-}^2; \quad \text{ДР}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = c_{\text{Ca}^{2+}}^3 c_{\text{PO}_4^{3-}}^2$$

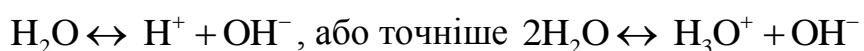
При збільшенні концентрації одного з іонів електроліту в його насиченому розчині (наприклад, шляхом введення іншого електроліту, що має однаковий іон) додаток концентрацій іонів електроліту стає більшим ДР.

Утворення осаду можливо, якщо додаток концентрацій малорозчинного електроліту перевищує його ДР.

Розчинення осаду малорозчинного електроліту створюється, якщо додаток концентрацій іонів менше його ДР.

Іонний добуток води. Водневий показник

Вода – слабкий електроліт, що дисоціює на іони:



Концентрація гідратованих іонів Гідрогену і гідроксид-іонів, що утворюються, незначна. При 22 °С вона становить 10^{-7} моль/л, у той час як концентрація молекул води дорівнює 55,56 моль/л. Запишемо рівняння константи дисоціації води:

$$K_{\text{дис}} = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (8.12)$$

Враховуючи, що концентрація води мало змінюється при дисоціації і при розчиненні у воді невеликих кількостей електролітів, $c_{\text{H}_2\text{O}}$ можна вважати сталою величиною і включити в константу:

$$K_{\text{в}} = c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_{\text{дис}} = c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}. \quad (8.13)$$

Цей добуток називається іонним добутком води. При 22 °С ця константа дорівнює $K_{\text{в}} = 1 \cdot 10^{-14}$.

Розчини, в яких $c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-}$ називають нейтральними. У кислому розчині $c_{\text{H}^+} > c_{\text{OH}^-}$. У лужному розчині $c_{\text{H}^+} < c_{\text{OH}^-}$.

Кислотність (основність) водних розчинів зручно виражати через десятиковий логарифм молярної концентрації іонів H^+ , взятий з протилежним знаком. Ця величина називається водневим показником, її позначають символом рН:

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+}. \quad (8.14)$$

За аналогією з pH введено гідроксильний показник – десятковий логарифм концентрації гідроксид-іонів, взятий з протилежним знаком:

$$\text{pOH} = -\lg c_{\text{OH}^-}. \quad (8.15)$$

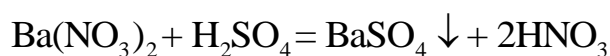
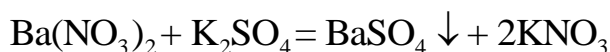
Між водневим і гідроксильним показниками існує зв'язок:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (8.16)$$

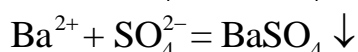
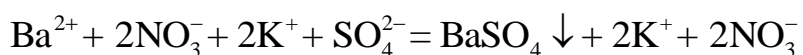
Реакції у розчинах електролітів. Гідроліз солей

Згідно з теорією електролітичної дисоціації реакції у розчинах електролітів відбуваються між іонами. Це має місце лише тоді, коли внаслідок їх взаємодії утворюється малорозчинна або летка сполука, або слабкий електроліт.

Розглянемо приклади утворення малорозчинних продуктів реакції. Якщо до розчину барій нітрату додати розчин калій сульфат або іншої солі, до складу якої входить сульфат-іон, то випадає білий осад барій сульфату:

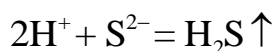
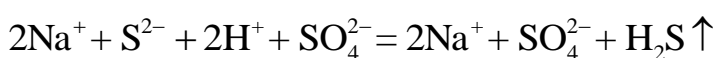
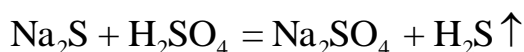


Наведені рівняння реакції свідчать про те, що утворення малорозчинного у воді барій сульфату є наслідком взаємодії лише двох іонів: Ba^{2+} і SO_4^{2-} :



Це іонне рівняння утворення барій сульфату. Таким самим іонним рівнянням описується взаємодія інших солей барію з сульфатною кислотою або натрій сульфатом. Тому нема потреби писати громіздкі молекулярні рівняння реакцій між електролітами, а краще записувати їх іонну форму, яка і відображає хімізм процесу.

Прикладом реакції з утворенням леткої речовини є реакція взаємодії натрій сульфіту і сульфатної кислоти:



Гідроліз солей

Електролітична дисоціація води на іони Гідрогену і гідроксиду веде до того, що вони можуть утворювати з іонами солей слабкі або малорозчинні електроліти. Внаслідок цього концентрація іонів води змінюється і досить часто розчини середніх солей мають кислу або лужну реакцію. У таких солях рН розчинів може бути більше або менше семи.

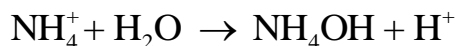
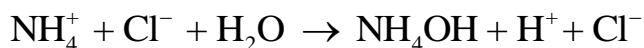
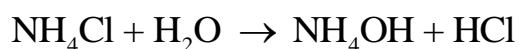
Взаємодія солі з водою, яка призводить до утворення слабого або слаборозчинного електроліту, називається гідролізом солей.

Гідроліз солі – це взаємодія іонів солі з розчинником – водою. Взаємодія солі з розчинником, що супроводжується утворенням слабого електроліту, називається сольволизом.

Гідролізу зазнають солі, що утворюються за участі слабких кислот і основ. Солі, які є похідними сильних кислот і основ, не гідролізують, оскільки їх іони не зв'язують іони води (OH^- або H^+), а отже, і не зміщують їх іонну рівновагу. Тому розчини таких солей, як KCl , KNO_3 , Na_2SO_4 , CaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, не гідролізують, їх розчини нейтральні ($\text{pH} = 7$).

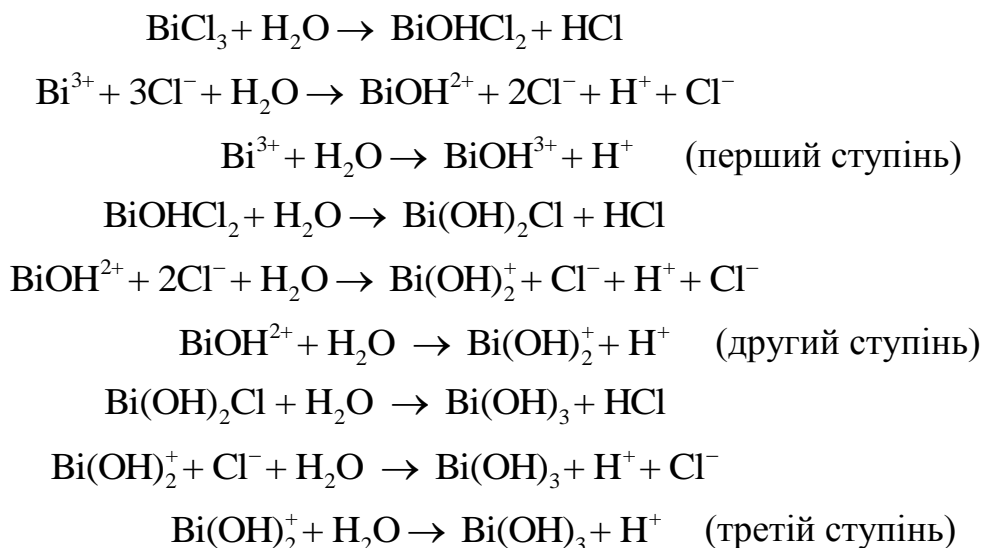
Розглянемо типові випадки гідролізу солей.

1. Сіль утворена слабкою основою і сильною кислотою. Це найпоширеніший випадок, оскільки більшість гідроксидів металів, зокрема багатовалентних, є слабкими основами. Солі слабких основ і сильних кислот гідролізують з утворенням слабкої основи (якщо це сіль однокислотної основи) або основних солей. При цьому утворюється вільна сильна кислота, а розчинники таких солей мають кислу реакцію ($\text{pH} < 7$). Наприклад, гідроліз NH_4Cl відбувається відповідно до рівнянь:

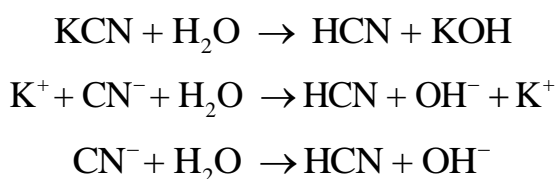


Іони NH_4^+ взаємодіють з іонами гідроксиду води, утворюючи слабкий електроліт NH_4OH . Іони гідрогену води не утворюють з іонами Cl^- молекул, оскільки HCl – це сильний електроліт. Отже, у розчині створюється певний надлишок іонів Гідрогену, і тому розчин NH_4Cl має кислу реакцію.

Подібно, проте ступінчасто, гідролізують солі, утворені багатокислотними слабкими основами. При цьому гідроліз солі відбувається переважно за першим ступенем:

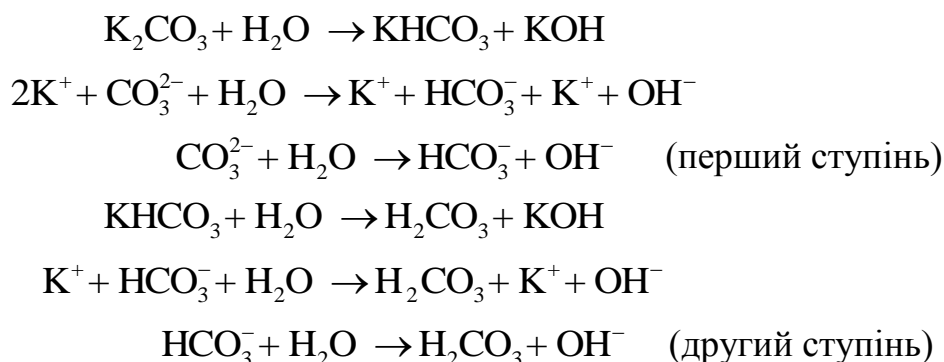


2. Сіль, утворена слабкою кислотою і сильною основою. Прикладом таких солей є KCN, CH₃COOK, K₂CO₃, Na₂S, K₃PO₄, Na₂CO₃ та ін. Наприклад,



Як видно, внаслідок гідролізу солі утворюється деякий надлишок іонів OH⁻, і тому розчини солей, утворених сильною основою і слабкою кислотою, мають лужну реакцію (pH > 7).

Солі багатоосновних кислот гідролізують ступінчасто:

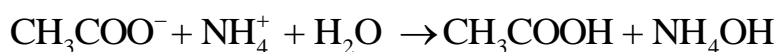
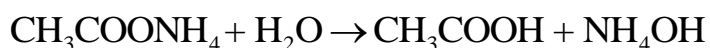


Отже, солі, що складаються з аніонів слабких кислот і катіонів сильних основ, гідролізують з утворенням слабкої кислоти або кислої солі.

Зміщення рівноваги гідролізу вліво в бік утворення середньої солі можна досягти, додати до розчину солі розчин відповідного лугу.

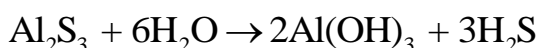
3. Сіль, утворена слабкою основою і слабкою кислотою. Гідроліз таких солей відбувається досить повно, оскільки внаслідок гідролізу утворюються дві малодисоційовані або малорозчинні речовини.

Багато солей цього типу гідролізують незворотно. Розчин солі внаслідок її гідролізу може мати різні значення $\text{pH} \leq 7 \leq \text{pH}$. Ці значення визначаються константою дисоціації більш сильного електроліту (кислоти або основи). Тому, хоч ацетат амонію і гідролізує:



проте розчин його має $\text{pH} \approx 7$, оскільки константи дисоціації CH_3COOH і NH_4OH практично однакові.

Прикладом повного гідролізу солі є взаємодія сульфідів алюмінію з водою:



Отже, внаслідок гідролізу з водних розчинів неможливо добути такі солі слабких кислот і слабких основ, як Cr_2S_3 , NH_4CN .

8.2. Запитання для самоконтролю

1. Що таке електроліти?
2. Що таке електролітична дисоціація?
3. Від чого залежить сила електроліту?
4. Приклади сильних і слабких електролітів.
5. Як дисоціюють у водному розчині солі, кислоти, основи?
6. У напрямку утворення яких речовин протікають реакції в розчинах електролітів? Наведіть конкретні приклади.
7. За якими правилами складають йонні рівняння реакцій?
8. Що таке константа дисоціації слабких електролітів? Що вона характеризує?
9. Що таке йонний добуток води, водневий показник?

10. Що характеризує йонний добуток води, як його можна розрахувати або визначити експериментально?

11. Для чого використовується добуток розчинності? Як його можна розрахувати або визначити експериментально?

12. Що таке гідроліз солей? Які фактори впливають на нього?

13. Чи всі солі гідролізують у водному розчині? Наведіть приклади.

14. Що характеризує ступінь гідролізу, константа гідролізу? Від яких факторів вони залежать?

15. Які типові випадки гідроліза солей?

8.3. Індивідуальні завдання за темою: «Розчини електролітів»

8.3.1. Розчин електроліту має характеристики, що наведені у табл. 8.1. Обчислити необхідну величину (остання колонка у табл. 8.1)

Таблиця 8.1 – Варіанти завдань

Варіант	Електроліт	Кількість речовини у розчині або концентрація	P_0 , Па	P , Па	$\Delta P'_{\text{осм}}$, Па	$\Delta t'_{\text{кип}}$, °C	$\Delta t'_{\text{зам}}$, °C	α , %	i	t , °C	K_k	K_a	Величина, яку треба розрахувати
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	NaOH	0,2 моль/л	—	—	—	—	—	—	1,8	10	—	—	$P_{\text{осм}}$ при 10 °C
2	CaCl ₂	66,6 г CaCl ₂ у 90 г H ₂ O	70101 при 90 °C	56690 при 90 °C	—	—	—	—	—	90	—	—	i
3	KBr	178,5 г KBr в 900 г H ₂ O	12334 при 50 °C	—	—	—	—	—	1,7	50	—	—	p

Продовження таблиці 8.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
4	NaCl	2 моль/л	—	—	69000 при 0 °С	—	—	—	—	0	—	—	α
5	KNO ₃	8,43 %	—	—	—	100,8	—	—	—	—	—	—	α
6	CH ₃ COOH	0,1 моль/л	—	—	—	—	0,19	—	—	—	—	—	i
7	H ₂ SO ₄	1 моль/л	—	—	35800 при 20 °С	—	—	—	—	20	—	—	i
8	Ba(NO ₃) ₂	16,5 г Ba(NO ₃) ₂ в 500 г H ₂ O	—	—	—	100,122	—	—	—	—	—	—	i
9	HCl	6,8 %	—	—	—	—	—	—	1,66	—	—	—	$\Delta t_{\text{зам}}$
10	HF	0,1 моль/л	—	—	—	—	—	15	—	—	—	—	i
11	H ₂ SO ₄	1 моль/л	—	—	35800 при 20 °С	—	—	—	—	20	—	—	α
12	KCl	0,2 моль/л	—	—	—	—	—	—	1,81	—	—	—	α
13	MgCl ₂	0,005M	—	—	$3,2 \cdot 10^5$ при 18 °С	—	—	—	—	18	—	—	α
14	KCl	4,47 г KCl в 100 г H ₂ O	—	—	—	—	— 2	—	—	—	—	—	α
15	MgCl ₂	0,05 моль/л	—	—	—	—	—	75	—	—	—	—	i
16	KNO ₃	0,2 моль/л	—	—	—	—	—	—	1,78	—	—	—	α
17	KBr	0,125 моль/л	—	—	$5,63 \cdot 10^5$ при 25 °С	—	—	—	—	25	—	—	α

Закінчення таблиці 8.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
18	KOH	0,5 %	12334 при 50 °C	–	–	–	–	87	–	50	–	–	P
19	Ca(NO ₃) ₂	31,5 г Ca(NO ₃) ₂ в 500 г H ₂ O	1937 при 17 °C	1903,5 при 17 °C	–	–	–	–	–	17	–	–	α
20	MgCl ₂	0,5 %; $\rho = 1$ г/см ³	–	–	$3 \cdot 10^2$ при 18 °C	–	–	–	–	18	–	–	α
21	MgSO ₄ KBr	$5 \cdot 10^{-3}$ моль/л 0,125 моль/л	– –	– –	$5,63 \cdot 10^5$ при 25 °C	– –	– –	66 –	– –	18 25	– –	– –	$P'_{\text{осм}}$ α
22	HCl	1,146 г HCl в 100 г H ₂ O	–	–	–	–	1,14	–	–	–	–	1,86	α
23	HNO ₃	20 г HNO ₃ в 80 г H ₂ O	–	–	–	–	–	–	–	–	0,5 12	–	$\Delta t'_{\text{кип}}$
23	CaCl ₂	0,117 моль/л	–	–	–	–	0,6	–	–	–	–	1,85	i

8.3.2. Розчин слабого електроліту має характеристики, що наведені в табл. 8.2. Обчисліть необхідну величину.

Таблиця 8.2 – Варіанти завдань

Варіант	Електроліт	Концентрація розчину	Об'єм розчину	$K_{\text{дис}}$	α , %	Величина, яку треба знайти
1	2	3	4	5	6	7
1	HCN	0,0001н	1	$4,9 \cdot 10^{-10}$	–	$N + n$
2	NH ₄ OH	1 н	1	–	–	α
3	CH ₃ COOH	1 н	–	–	0,42	$K_{\text{дис}}$

Продовження таблиці 8.2

1	2	3	4	5	6	7
4	H ₃ PO ₄	0,5M	—	$7,11 \cdot 10^{-3}$	—	c_{H^+} (тільки за 1 ст)
5	HNO ₃	1 н	—	—	82	c_{H^+}
6	HNO ₂	0,01M	—	$5,1 \cdot 10^{-4}$	—	α, c_{H^+}
7	CH ₃ COOH	0,1 н	—	—	1,34	$K_{\text{дис}}$
8	HCN	1 н	—	$4,9 \cdot 10^{-10}$	—	c_{H^+}
9	NH ₄ OH	0,1 н	—	$1,77 \cdot 10^{-5}$	—	α
10	HNO ₃	0,01M	—	$5,1 \cdot 10^{-4}$	—	c_{H^+}
11	C ₆ H ₅ COOH	0,003	—	$6,14 \cdot 10^{-5}$	—	c_{H^+} , моль/л
12	CH ₃ COOH	0,1 н	—	—	4,25	$K_{\text{дис}}$
13	H ₂ SO ₄	1 н	—	—	51	c_{H^+}
14	AgNO ₃	0,12M	—	—	60	c_{Ag^+}
15	NH ₄ OH	0,1 н	—	$1,77 \cdot 10^{-5}$	—	$c_{NO_3^-}, c_{OH^-}$
16	HF	0,1M	—	—	15	c_{OH^-}
17	CH ₃ COOH	—	—	$1,76 \cdot 10^{-5}$	1	c , моль/л
18	CH ₃ COOH	0,5M	—	$1,76 \cdot 10^{-5}$	—	c_{H^+}
19	HCOOH	0,001M	—	$1,8 \cdot 10^{-4}$	—	c_{H^+}
20	HClO	1M	—	$5 \cdot 10^{-8}$	—	c_{H^+}
21	HCN	0,01 н	1	$4,9 \cdot 10^{-10}$	—	c_{CN^-}
22	HCOOH	1M	—	$1,77 \cdot 10^{-5}$	—	α
23	AgOH	1M	—	$5,0 \cdot 10^{-3}$	—	c_{OH^-}
24	HIO	1M	—	$2,3 \cdot 10^{-11}$	—	c_{H^+}
25	HIO	1M	—	$2,3 \cdot 10^{-11}$	—	α
22	HCOOH	1M	—	$1,77 \cdot 10^{-5}$	—	α

8.3.3. Розчин електроліту має характеристики, які наведені у табл. 8.3. Обчислити необхідну величину.

Таблиця 8.3 – Варіанти завдань

Варіант	Електроліт	Склад електроліту або концентрація	$f_{\text{кат}}$	$f_{\text{ан}}$	Величина, яку треба знайти
1	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	1,62 г солі у 260 г H_2O	—	—	I
2	BaCl_2	0,1 моль/л	—	—	I
3	HCl	0,1 моль/л	—	—	a_{H^+}
4	Na_2SO_4	$c(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,05$ моль/л	—	—	$a_{\text{Na}^+}, a_{\text{SO}_4^{2-}}$
5	HCl	0,01 моль/л	—	—	a_{H^+}
6	Na_2SO_4	0,1 моль/л	—	—	I
7	BaCl_2	2,08 г солі у 500 г H_2O	—	—	I
8	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0,005 моль/л	0,285	0,495	$a_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}$
9	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	0,02 моль/л	—	—	$a_{\text{Fe}^{3+}}, a_{\text{NO}_3^-}$
10	CuSO_4	0,1 моль/л	—	—	I
11	BaCl_2	0,0001 моль/л	—	—	$a_{\text{Ba}^{2+}}, a_{\text{Cl}_2^-}$
12	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	0,01 моль/л	—	—	$f_{\text{сер}}$
13	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,05 моль у 500 г H_2O	—	—	$a_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}$
14	AlCl_3	0,1 моль/л	—	—	I
15	CuSO_4	$c(\frac{1}{2} \text{CuSO}_4) = 0,05$ моль/л	—	—	$a_{\text{Cu}^{2+}}, a_{\text{SO}_4^{2-}}$
16	KBr	0,0001 моль/л	—	—	$a_{\text{K}^+}, a_{\text{Br}^-}$
17	NaOH	1 г NaOH у 150 г H_2O	—	—	$f_{\text{сер}}$
18	CH_3COONa	0,005 моль у 500 г H_2O	—	—	$a_{\text{CH}_3\text{COONa}}$
19	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,02 моль/л	—	—	$a_{\text{Ca}^{2+}}, a_{\text{NO}_3^-}$
20	KCl	0,01 моль/л	—	—	$a_{\text{K}^+}, a_{\text{Cl}^-}$
21	HCl	0,001 моль у 500 г H_2O	—	—	a_{HCl}
22	NaCl	5,85 г NaCl у 200 г	—	—	I
23	Na_3PO_4	0,82 г Na_3PO_4 у 200 г H_2O	—	—	$a_{\text{Na}_3\text{PO}_4}$
24	CuSO_4	0,025 моль/л	—	—	I
25	MgCl_2	0,01 моль/л	—	—	I

Таблиця 8.4 – Коефіцієнти активності іонів при різних іонних силах розчину

Іонна сила розчину	Заряд іона z		
	± 1	± 2	± 3
0,001	0,98	0,78	0,73
0,005	0,95	0,66	0,51
0,01	0,92	0,60	0,39
0,05	0,84	0,50	0,21
0,1	0,81	0,44	0,16
0,2	0,8	0,41	0,14
0,3	0,81	0,42	0,14
0,4	0,82	0,45	0,17
0,5	0,84	0,50	0,21

8.3.4. Розчини електролітів мають характеристики, що наведені у табл. 8.5. Обчислити необхідну величину (остання колонка табл. 8.5).

Таблиця 8.5 – Варіанти завдань

Варіант	Електроліт або суміш електролітів	Склад або концентрація Розчину	S	ДР	Величина, яку треба знайти
1	2	3	4	5	6
1	PbI ₂	Насичений	–	$8,7 \cdot 10^{-9}$ при 15 °С	$c_{\text{Pb}^{2+}}$, c_{I^-}
2	CaCO ₃	–	$6,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л при 35 °С	–	ДР
3	AgCNS	–	$1,48 \cdot 10^{-4}$ моль/л	–	ДР
4	Ag ₂ CrO ₄	–	$6,46 \cdot 10^{-5}$ моль/л	–	ДР
5	Ag ₂ CO ₃	–	–	$4,8 \cdot 10^{-12}$	S
6	Ca ₃ (PO ₄) ₂	–	–	$1,10 \cdot 10^{-25}$ при 25 °С	$c_{\text{Ca}^{2+}}$, $c_{\text{PO}_4^{3-}}$
7	Ag ₂ CrO ₄	0,0166 г солі в 500 г H ₂ O	–	–	ДР

Продовження таблиці 8.5

1	2	3	4	5	6
8	PbI_2	1,16 г солі в 2 л H_2O	—	—	ДР
9	AgI_2	—	—	$8,1 \cdot 10^{-17}$ при 25 °С	S_{AgI} (моль/л)
10	AgCl	—	$1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л при 25 °С	—	ДР
11	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	—	—	$8,15 \cdot 10^{-3}$ при 25 °С	$S_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$
12	CaCO_3	—	0,0062 г солі на 1 л	—	ДР
13	BaSO_4	—	—	$1,43 \cdot 10^{-9}$ при 25 °С	$c_{\text{Ba}^{2+}}$
14	Ag_2CO_3	—	—	$6,15 \cdot 10^{-12}$	S
15	CaSO_4	—	—	$3,72 \cdot 10^{-5}$	S
16	1 л FeCl_3 , змішаний з 0,125 л KOH	$c_{\frac{1}{3}\text{FeCl}_3} =$ $= 0,006$ моль/л $c_{\text{KOH}} =$ $= 0,0001$ моль/л	—	$\text{Fe}(\text{OH})_3 =$ $= 3,8 \cdot 10^{-38}$	Чи утворю- ється осад?
17	PbSO_4	0,132 г солі в 3 л H_2O	—	—	ДР
18	1 л $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, змішаний з 1 л Na_2S	$c_{\frac{1}{2}\text{Cd}(\text{NO}_3)_2} =$ $= 0,1$ моль/л $c_{\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S}} =$ $= 0,011$ моль/л	—	$\text{CdS} = 7,1 \cdot 10^{-28}$	Чи утворю- ється осад?
19	Ag_2SO_4	—	—	$1,6 \cdot 10^{-5}$	S
20	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	—	—	$2 \cdot 10^{-29}$	S
21	1 л $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, змішаний з 1 л NaCl	$c_{\frac{1}{2}\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} =$ $= 0,1011$ моль/л $c_{\text{NaCl}} =$ $= 0,4$ моль/л	—	$\text{PbCl}_2 = 2 \cdot 10^{-5}$	Чи утворю- ється осад?

Закінчення таблиці 8.5

1	2	3	4	5	6
22	$\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$	0,86 мг солі в 100 г H_2O	—	—	ДР
23	CuCO_3	—	—	$2,36 \cdot 10^{-10}$	$c_{\text{Cu}^{2+}}$
24	1 л AgNO_3 , змішаний з 1 л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$c_{\text{AgNO}_3} =$ $= 0,05$ моль/л $c_{\frac{1}{2}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} =$ $= 0,05$ моль/л	—	$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 =$ $= 2 \cdot 10^{-7}$	Чи утворюється осад?
25	BaCO_3	—	$2 \cdot 10^{-5}$ моль/л	—	ДР

8.3.5. Розчини електролітів мають характеристики, що наведені у табл. 8.6. Визначити необхідну величину.

Таблиця 8.6 – Варіанти завдань

Варіант	Концентрація електроліту	pH розчину електроліту	Концентрація гідроксид-іона, моль/л	Величина, яку треба знайти
1	2	3	4	5
1	$c(\text{HClO}_3) = 0,15$ моль/л	—	—	pH
2	—	3,2	—	c_{H^+}
3	—	—	$2,52 \cdot 10^{-5}$	pH
4	$c(\text{HCl}) = 0,205$ моль/л	—	—	pH
5	—	5,8	—	c_{OH^-}
6	—	—	$1,78 \cdot 10^{-7}$	pH
7	$c(\text{HNO}_3) = 0,181$ моль/л	—	—	pH
8	—	9,1	—	c_{H^+}
9	$c(\text{HCl}) = 0,02$ моль/л	—	—	pH
10	—	—	$4,92 \cdot 10^{-3}$	pH
11	—	11,4	—	c_{OH^-}

Продовження таблиці 8.6

1	2	3	4	5
12	—	6,5	—	c_{H^+}
13	—	3,43	—	pOH
14	$c(LiOH) = 0,1$ моль/л	—	—	pH
15	$c(KOH) = 0,13$ моль/л	—	—	pOH
16	—	10,38	—	c_{H^+}
17	—	5,72	—	c_{OH^-}
18	$c(H_2SO_4) = 0,0003$ моль/л	—	—	pH
19	—	9,44	—	c_{OH^-}
20	$c(HNO_3) = 0,0001$ моль/л	—	—	pH
21	—	—	10^{-11}	pH
22	$c(KOH) = 0,15$ моль/л	—	—	pH
23	0,37 г HCl у 1 л H_2O	—	—	pH
24	0,12 г NaCl у 1 л H_2O	—	—	pH
25	—	3	—	c_{H^+}, c_{OH^-}

8.3.6. Скласти молекулярні, іонно-молекулярні та скорочені іонні рівняння між речовинами (попарно), формули яких наведені в табл. 8.7.

Таблиця 8.7 – Варіанти завдань

Варіант	Речовина, що міститься у розчині		
1	2	3	4
1	$AgNO_3$	$NaOH$	HCl
2	$BaCl_2$	K_2SO_4	Na_2CO_3
3	$Cr_2(SO_4)_3$	KOH	$BaCl_2$
4	Na_2CO_3	$NiCl_2$	$CaCl_2$
5	$MnSO_4$	$MgCl_2$	$NaOH$
6	$FeSO_4$	$BaCl_2$	KOH
7	$AlCl_3$	$AgNO_3$	H_2SO_4

Продовження таблиці 8.7

1	2	3	4
8	H_3PO_4	CaCl_2	$\text{Ba}(\text{OH})_2$
9	CaCl_2	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	H_3PO_4
10	CuSO_4	NiCl_2	Na_2S
11	MnCl_2	CdSO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$
12	Na_2S	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	ZnSO_4
13	K_2CO_3	CaCl_2	MgSO_4
14	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	NaOH	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$
15	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	H_3PO_4	BaCl_2
16	KOH	H_2SO_4	BaCl_2
17	AgNO_3	FeCl_3	H_3PO_4
18	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	HNO_3	K_2SO_4
19	CH_3COONa	H_2SO_4	$\text{Ba}(\text{OH})_2$
20	Na_2S	FeSO_4	H_3PO_4
21	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Na_2S	H_2SO_4
22	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	NaI	NaOH
23	CuSO_4	NaOH	H_3PO_4
24	SnCl_2	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	H_3PO_4
25	MgSO_4	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	CaCl_2

8.3.7. Скласти молекулярні, іонно-молекулярні та скорочені рівняння гідролізу солей, вказати реакцію розчинів (табл. 8.8).

Таблиця 8.8 – Варіанти завдань

Варіант	Сіль		
1	2	3	4
1	CuSO_4	K_2CO_3	CaS
2	FeCl_3	ZnSO_4	Na_2CO_3

Продовження таблиці 8.7

1	2	3	4
3	K_2S	KCN	$AlCl_3$
4	Na_2SiO_3	$CrCl_3$	Na_2S
5	$CdSO_4$	$Al(NO_3)_3$	$MnCl_2$
6	$PbCl_2$	ZnS	$Cr_2(SO_4)_3$
7	Pb_2S	Na_2ZnO_2	K_2CO_3
8	$SnCl_2$	Na_2SnO_3	K_2S
9	$Mn(NO_3)_2$	$ZnSO_4$	K_2SiO_3
10	$ZnSO_4$	K_2SO_3	$CaCl_2$
11	$Pb(NO_3)_2$	Na_3PO_4	$CuCl_2$
12	$Fe(NO_3)_3$	Na_2CO_3	$AlCl_3$
13	$MnCl_2$	$Ni(NO_3)_2$	$NaCN$
14	K_3PO_4	$SnSO_4$	Na_2S
15	$Bi(NO_3)_3$	$(NH_4)_2S$	$CaCl_2$
16	Cr_2S_3	K_2SO_3	$Fe_2(SO_4)_3$
17	CH_3COONa	$CuSO_4$	$(NH_4)NO_3$
18	$Cu(NO_3)_2$	$Al_2(CO_3)_3$	$SiCl_4$
19	$CrCl_2$	NH_4Br	$Zn(NO_3)_2$
20	$FeSO_4$	$MgCrO_4$	$(NH_4)_2SO_3$
21	$Ba(NO_3)_2$	$(CH_3COO)_3Al$	$MgSO_4$
22	$MgCl_2$	$HCOONH_4$	Li_2S
23	NH_4CN	$(NH_4)_2SO_4$	$NiCl_2$
24	$Al_2(SO_4)_3$	$BaCl_2$	$ZnCl_2$
25	$Fe(NO_3)_3$	$Ba(NO_3)_2$	$CaCl_2$

8.4. Розв'язання типових задач

Приклад 1. Обчислити ізотонічний коефіцієнт розчину сильного електроліту за осмотичним тиском розчину. Осмотичний тиск розчину з концентрацією 0,1 моль/л при 0 °С дорівнює $1,59 \cdot 10^5$ Па. Визначити ізотонічний коефіцієнт розчину.

Розв'язання. Осмотичний тиск розчинів електролітів.

$$p'_{\text{осм}} = i \frac{n \cdot R \cdot T}{V}.$$

Ізотонічний коефіцієнт

$$i = \frac{p'_{\text{осм}} \cdot V}{n \cdot R \cdot T} = \frac{1,59 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3}}{0,05 \cdot 8,3144 \cdot 273} = \frac{1,59 \cdot 10^2}{113,5} = 1,4$$

Приклад 2. Тиск водяної пари над розчином 24,8 г КСl у 100 г Н₂О при 100 °С дорівнює $9,14 \cdot 10^4$ Па. Обчислити ізотонічний коефіцієнт, якщо тиск водяної пари при цій температурі дорівнює $1,0133 \cdot 10^5$ Па.

Розв'язання. Перший закон Рауля для електролітів має вигляд

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = i \frac{n}{N + n};$$

$$1 \text{ моль КСl} = 74,56 \text{ г};$$

$$n = \frac{24,8}{74,56} = 0,33 \text{ моль};$$

$$1 \text{ моль Н}_2\text{О} = 18,02 \text{ г};$$

$$N = \frac{100}{18,02} = 5,55 \text{ моль}.$$

Ізотонічний коефіцієнт:

$$i = \frac{(p_0 - p)(N + n)}{p_0 n} = \frac{(1,0133 \cdot 10^5) \cdot (0,33 + 5,55)}{1,0133 \cdot 10^5 \cdot 0,33} = 1,75.$$

Приклад 3. Розчин, який містить 8 г NaOH у 1000 г Н₂О, кипить при 100,184 °С. Обчислити ізотонічний коефіцієнт (для води $K_e = 0,516$).

Розв'язання. Другий закон Рауля для розчинів електролітів має вигляд

$$\Delta t'_{\text{кип}} = i \frac{K_e \cdot 1000 g}{GM}.$$

Молекулярна маса NaOH дорівнює 40,0. Ізотонічний коефіцієнт

$$i = \frac{\Delta t'_{\text{кип}} GM}{K_e \cdot 1000 g} = \frac{0,184 \cdot 1000 \cdot 40}{0,516 \cdot 1000 \cdot 8} = 1,78.$$

Приклад 4. Ізотонічний коефіцієнт 0,2 н розчину $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ дорівнює 2,48. Обчисліть уявний ступінь дисоціації цього електроліту.

Розв'язання. Ступінь дисоціації та ізотонічний коефіцієнт електроліту пов'язані між собою співвідношенням

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1}.$$

При дисоціації $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ утворюється три іони. Уявний ступінь дисоціації дорівнює

$$\alpha = \frac{2,48-1}{3-1} = \frac{1,48}{2} = 0,74, \text{ або } 74 \ \%.$$

Приклад 5. Тиск пари 8 %-го водного розчину NaCO_3 дорівнює 2268,8 Па при 20 °С. Тиск парів води при цій температурі – 2337,8 Па. Обчислити уявний ступінь дисоціації NaNO_3 у цьому розчині.

Розв'язання. Ізотонічний коефіцієнт за першим законом Рауля для NaNO_3 :

$$i = \frac{(P_0 - P)(N + n)}{P_0 n};$$

1 моль NaOH = 85,00 г; $n = 8/85 = 0,094$ моль;

1 моль H_2O = 18,02 г; $N = 92/18,02 = 5,105$ моль.

$$i = \frac{2337,8 - 2268,8 \cdot 0,094 + 5,105}{2337,8 \cdot 0,094} = \frac{69,0 \cdot 5,199}{219,75} = 1,63.$$

Уявний ступінь дисоціації NaNO_3 у цьому розчині:

$$\alpha = \frac{1,63-1}{2-1} = 0,63 \text{ або } 63 \ \%.$$

Приклад 6. Температура замерзання розчину, що має 0,25 моль HNO_3 у 5 л H_2O становить 0,35 °С. Обчислити уявний ступінь дисоціації кислоти в цьому розчині (K_k для води 1,85).

Розв'язання. Молекулярна маса HNO_3 дорівнює 63,01 г/моль. З другого закону Рауля для електролітів знайдемо ізотонічний коефіцієнт розчину HNO_3 :

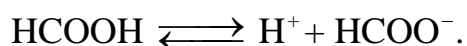
$$i = \frac{\Delta t'_{\text{зам}} \cdot G \cdot M}{K_{\text{к}} \cdot 1000g} = \frac{0,95 \cdot 2500 \cdot 63,01}{1,85 \cdot 1000 \cdot 63,01 \cdot 0,25} = 1,89.$$

Уявний ступінь дисоціації HNO_3 у цьому розчині

$$\alpha = \frac{1,89 - 1}{2 - 1} = 0,89, \text{ або } 89 \, \%.$$

Приклад 7. Обчислити ступінь дисоціації у розчині з молярною концентрацією НСООН 0,01 моль/л, якщо у 10^{-3} л розчину міститься $6,28 \cdot 10^{18}$ розчинених частинок (недисоційованих частинок та іонів).

Розв'язання. Метанова кислота дисоціює за рівнянням



У 10^{-3} л розчину НСООН міститься $6,02 \cdot 10^{18}$ молекул. Ступінь електролітичної дисоціації:

$$\alpha = \frac{n}{N} 100 \, \%, \quad \text{де } N = 6,02 \cdot 10^{18}.$$

На іони розпадається n молекул. Кожна молекула кислоти при дисоціації дає 2 іони (H^+ і СООН^-), а n молекул кислоти – $2n$ іонів. Недисоційованих молекул у розчині міститься $6,02 \cdot 10^{18} - n$. Взагалі розчин має $6,82 \cdot 10^{18}$ частинок (іонів і недисоційованих молекул), тобто

$$6,28 \cdot 10^{18} = (6,02 \cdot 10^{18} - n) + 2n = 6,02 \cdot 10^{18} + n;$$

$$n = 6,28 \cdot 10^{18} - 6,02 \cdot 10^{18} = 0,80 \cdot 10^{18}.$$

Звідки

$$\alpha = \frac{0,80 \cdot 10^{18}}{6,02 \cdot 10^{18}} \cdot 100 = 13,3 \, \%.$$

Приклад 8. Обчислити ступінь дисоціації сульфідної кислоти за першим ступенем у 0,1М розчині, якщо константа дисоціації для цього ступеня дорівнює $1,1 \cdot 10^{-7}$.

Розв'язання. Сульфідна кислота – дуже слабка кислота, тому для обчислення ступеня дисоціації використовуємо спрощене рівняння закону розбавлення:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{c}} = \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-7}}{0,1}} = 1,05 \cdot 10^{-3}.$$

Ступінь дисоціації сірководневої кислоти за перший ступенем дорівнює 0,105 %.

Приклад 9. Обчислити концентрацію іонів OH^- в 0,01М розчині NH_4OH , якщо $K_{\text{дис}} = 1,77 \cdot 10^{-5}$.

Розв'язання. Концентрація іонів $c_{\text{іон}}$ у розчині електроліту залежить від молярної концентрації електроліту c , його ступеня дисоціації α і кількості іонів n даного типу, що утворюються при дисоціації електроліту, тобто

$$c_{\text{іон}} = c \cdot \alpha \cdot n.$$

Для визначення концентрації іонів OH^- у розчині NH_4OH знаходимо ступінь дисоціації NH_4OH :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{c}} = \sqrt{\frac{1,77 \cdot 10^{-5}}{10^{-2}}} = 0,42 \cdot 10^{-1} = 0,042.$$

Концентрація іонів OH^- дорівнює

$$c_{\text{OH}^-} = 10^{-2} \cdot 0,042 \cdot 1 = 0,42 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Приклад 10. Обчислити іонну силу розчину K_2SO_4 , що має концентрацію 0,2 моль/1000 г H_2O .

Розв'язання. Іонна сила розчину

$$I_{\text{K}_2\text{SO}_4} = \frac{1}{2} (c_{\text{K}^+} z_{\text{K}^+}^2 + c_{\text{SO}_4^{2-}} z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) = \frac{1}{2} (0,02 \cdot 2 \cdot 1^2 + 0,02 \cdot 1 \cdot (-2)^2) = 0,06.$$

Приклад 11. Обчислити активну концентрацію CaCl_2 у розчині, що містить 0,425 г CaCl_2 у 500 г води.

Розв'язання. 1 моль CaCl_2 становить 3 г/моль. Для визначення активної концентрації електроліту необхідно знайти його моляльну концентрацію. В 1000 г H_2O міститься 1,85 г CaCl_2 . Моляльна концентрація цього розчину дорівнює

$$c_m = 1,85/3 = 0,017 \text{ моль/кг.}$$

Обчислимо іонну силу розчину:

$$I = (0,017 \cdot 2^2 + 0,017 \cdot 2 \cdot (-1)^2)/2 = (0,068 + 0,034)/2 = 0,051.$$

За табл. 8.4 знайдемо коефіцієнти активності залежно від іонної сили розчину: $f_{\text{Ca}^{2+}} = 0,50$; $f_{\text{Cl}^-} = 0,84$.

Активність іонів:

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = f_{\text{Ca}^{2+}} c_{\text{Ca}^{2+}} = 0,50 \cdot 0,017 = 0,0097;$$

$$a_{\text{Cl}^-} = f_{\text{Cl}^-} c_{\text{Cl}^-} = 0,84 \cdot 0,034 = 0,0289.$$

Активна концентрація

$$a_{\text{CaCl}_2} = a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2 = 0,0097(0,0289)^2 = 8 \cdot 10^{-6}.$$

Приклад 12. Обчислити середній коефіцієнт активності іонів AgNO_3 у розчині, що містить 0,01 моль AgNO_3 у 1000 г H_2O .

Розв'язання. Іонна сила розчину AgNO_3

$$I = (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2)/2 = (0,01 + 0,01)/2 = 0,01.$$

Середній коефіцієнт активності іонів AgNO_3 :

$$\lg f = -0,5117 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 0,01 = -0,05117;$$

$$f_{\pm} = 0,89.$$

Приклад 13. Додаток розчинності BaF_2 при 18 °С дорівнює $1,7 \cdot 10^{-6}$. Обчислити концентрацію іонів Ba^{2+} і F^- у насиченому розчині BF_2 за цієї температури.

Розв'язання. BaF_2 дисоціює за рівнянням:



При дисоціації BaF_2 іонів F^- утворюється у 2 рази більше, ніж іонів Ba^{2+} . Отже, $c_{\text{F}^-} = 2c_{\text{Ba}^{2+}}$. Добуток розчинності солі: $\text{ДР}_{\text{BaF}_2} = c_{\text{Ba}^{2+}} c_{\text{F}^-}^2$.

Виразимо концентрацію F^- через концентрацію іонів Ba^{2+} , тоді

$$\text{ДР}_{\text{BaF}_2} = c_{\text{Ba}^{2+}} (2c_{\text{Ba}^{2+}})^2 = 4c_{\text{Ba}^{2+}}^3 = 1,7 \cdot 10^{-6}.$$

Концентрація іонів Ba^{2+}

$$c_{\text{Ba}^{2+}} = \frac{1,7 \cdot 10^{-6}}{4} = 0,75 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Концентрація іонів F^-

$$c_{\text{F}^-} = 0,75 \cdot 10^{-2} \cdot 2 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Приклад 14. Розчинність $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при 18°C дорівнює $1,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Обчислити добуток розчинності $\text{Mg}(\text{OH})_2$ за цієї температури.

Розв'язання. При розчиненні кожного моля $\text{Mg}(\text{OH})_2$ у розчин переходить 1 моль іонів Mg^{2+} і вдвічі більше іонів OH^- . Отже, у насиченому розчині $\text{Mg}(\text{OH})_2$

$$c_{\text{Mg}^{2+}} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л;}$$

$$c_{\text{OH}^-} = 1,7 \cdot 10^{-4} \cdot 2 = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Звідси

$$\text{ДР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = c_{\text{Mg}^{2+}} c_{\text{OH}^-}^2 = 1,7 \cdot 10^{-4} (3,4 \cdot 10^{-4})^2 = 1,96 \cdot 10^{-11}.$$

Приклад 15. Добуток розчинності PbI_2 при 20°C дорівнює $8 \cdot 10^{-9}$. Обчислити розчинність солі (моль/л) при указаній температурі.

Розв'язання. Визначаємо розчинність через S (моль/л), тоді у насиченому розчині PbI_2 є S моль/л іонів Pb^{2+} і $2S$ моль/л іонів I^- . Звідси

$$S = \sqrt[3]{\frac{\text{ДР}_{\text{PbI}_2}}{4}} = \frac{8 \cdot 10^{-9}}{4} = 1,3 \text{ моль/л.}$$

Приклад 16. Чи утворюється осад CaSO_4 при змішуванні рівних об'ємів $0,02 \text{ M}$ розчинів CaCl_2 і Na_2SO_4 ?

Розв'язання. Знаходимо добуток концентрацій іонів Ca^{2+} і SO_4^{2-} та порівнюємо його з добутком розчинності CaSO_4 . Вихідні молярні концентрації розчинів CaCl_2 і Na_2SO_4 однакові і дорівнюють $0,01$ моль/л. Оскільки при змішуванні вихідних розчинів загальний об'єм розчину зростає вдвічі, то концентрація іонів Ca^{2+} і SO_4^{2-} зменшується вдвічі порівняно з вихідними.

Таким чином,

$$c_{\text{Ca}^{2+}} = c_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,005 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Добуток концентрацій:

$$c_{\text{Ca}^{2+}} c_{\text{SO}_4^{2-}} = (5 \cdot 10^{-3})^2 = 2,5 \cdot 10^{-5};$$

$$DP_{CaSO_4} = 1,3 \cdot 10^{-4}.$$

Одержане значення добутку концентрацій іонів менше цієї величини. Отже, розчин є ненасиченим щодо $CaSO_4$. Осад $CaSO_4$ не утворюється.

Приклад 17. Обчислити рН водного розчину КОН, концентрація якого $4,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Розв'язання. Концентрація гідроксильних іонів у розчині:

$$c_{OH^-} = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

За формулою іонного добутку знаходимо концентрацію іонів Гідрогену:

$$c_{H^+} = K_w / c_{OH^-} = 10^{-14} / 4,2 \cdot 10^{-3} = 0,24 \cdot 10^{-11}.$$

Водневий показник розчину КОН

$$pH = -\lg c_{H^+} = \lg 0,24 \cdot 10^{-11} = 11,62.$$

Приклад 18. Обчислити концентрацію іонів OH^- у розчині, що має $pH = 3,28$.

Розв'язання. За величиною рН знаходимо концентрацію іонів у розчині:

$$pH = -\lg c_{H^+}; \lg c_{H^+} = -pH = -3,28,$$

звідки

$$c_{H^+} = 5,25 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Концентрацію іонів OH^- знаходимо за іонним добутком води:

$$c_{OH^-} = 10^{-14} / 5,25 \cdot 10^{-4} = 0,19 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

9. КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ

Структура комплексних сполук. Номенклатура та класифікація комплексних сполук. Первинна та вторинна дисоціація. Хімічний зв'язок у комплексних сполуках.

9.1. Теоретичні положення

Усі неорганічні сполуки можуть бути умовно поділені на дві групи: прості та комплексні. *Комплексними* називаються хімічні сполуки, у яких кристалічні ґратки складаються з комплексних груп (комплексів), що утворені внаслідок взаємодії іонів або молекул, які в розчині здатні існувати самостійно.

Комплексна сполука завжди має у своєму складі комплекс, тобто досить складну за будовою групу, що може самостійно існувати у розчині або знаходитися у вузлах кристалу. При написанні формули сполуки ця група береться у квадратні дужки. Крім комплексу, сполука може мати, а може й не мати, окремі прості складові частини, які вказуються поза квадратними дужками. Наприклад: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $\text{K}_3[\text{AlF}_6]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. У цих сполуках комплексами є відповідно частинки $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$ та $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. Сам комплекс складається з комплексоутворювача та лігандів.

Комплексоутворювачем називають центральний елемент (атом або іон) комплексу, навколо якого розташовані інші складові частинки комплексу. Ці частинки (молекули або іони), що координуються навколо комплексоутворювача, називаються *лігандами*. Разом комплексоутворювач та ліганди складають внутрішню сферу комплексу (рис. 9.1).

Центральним атомом у комплексі можуть виступати майже всі елементи періодичної системи, але найкращими комплексоутворювачами є *d*- та *f*-елементи.

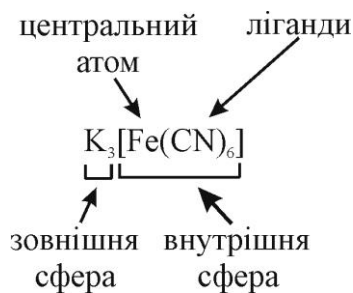


Рисунок 9.1 – Структура комплексних сполук

Важливою характеристикою комплексоутворювача є координаційне число. *Координаційне число* (КЧ) – кількість місць у внутрішній сфері комплексу, що можуть бути зайняті лігандами. Відомі комплекси з КЧ від 1 до 12 включно, але найпоширенішими є комплекси з КЧ 4 та 6. *Координаційна ємність* ліганда визначається кількістю місць, що займає цей ліганд у внутрішній сфері комплексу. Більшість лігандів, які зустрічаються у курсі неорганічної хімії мають координаційну ємність 1 та називаються *монодентатними*. Але існують ліганди з координаційною ємністю 2, 3 та більше, і вони відносяться до класу *полідентатних* лігандів. Нижче наведено (рис. 9.2) структурну формулу одного з найважливіших полідентатних лігандів – гексадентатного іона етилендіамінтетраоцтової кислоти:

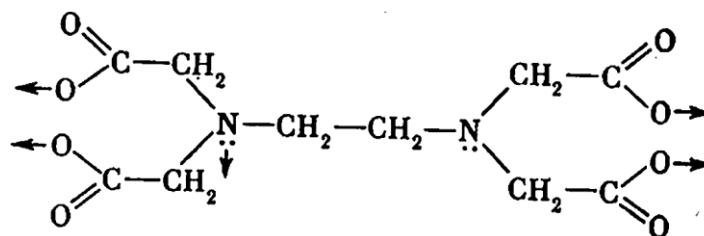
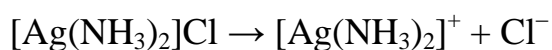
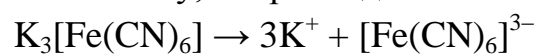


Рисунок 9.2 – Структурна формула етилендіамінтетраацетат-іону

Якщо комплексна сполука належить до електролітів, то вона здатна дисоціювати у розчині з одержанням іонів. Але процес дисоціації комплексної сполуки суттєво відрізняється від дисоціації, наприклад солі NaCl.

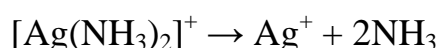
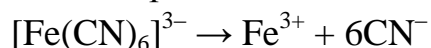
Первинна дисоціація комплексної сполуки відповідає процесу одержання у розчині комплексного іону, наприклад:



Серед комплексних сполук, як і серед простих, зустрічаються слабкі

та сильні електроліти, кислоти, основи, солі тощо. Так, обидва електроліти: $K_3[Fe(CN)_6]$ і $[Ag(NH_3)_2]Cl$ належать до солей.

Вторинною дисоціацією комплексної сполуки називають процес розпаду на іони власне комплексного іону. Саме цей процес (а найчастіше – низка процесів) притаманний лише комплексним сполукам. У двох розглянутих вище прикладах дисоціації $K_3[Fe(CN)_6]$ і $[Ag(NH_3)_2]Cl$ вторинна дисоціація може бути описана такими рівновагами:



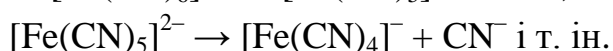
Будь-яка рівновага може бути описана відповідною константою, і в даному випадку ці константи можна виразити таким чином:

$$K_{\text{нест}}([Fe(CN)_6]^{3-}) = \frac{c(Fe^{3+})c^6(CN^-)}{c([Fe(CN)_6]^{3-})}$$

$$K_{\text{нест}}([Ag(NH_3)_2]^+) = \frac{c(Ag^+)c^2(NH_3)}{c([Ag(NH_3)_2]^+)}$$

Наведені константи належать до так званих констант нестійкості, бо вони відповідають процесу руйнування комплексу. Замість констант нестійкості IUPAC рекомендує використовувати зворотні константи, які називаються константами стійкості. Тобто $K_{\text{ст}} = 1 / K_{\text{нест}}$. Ці константи відповідають процесу одержання комплексу, адже у наведених вище рівняннях вторинної дисоціації продукти та вихідні речовини міняються місцями. Чим більше значення $K_{\text{ст}}$, тим стійкіший комплекс, і навпаки, чим більше значення $K_{\text{нест}}$, тим комплекс легше руйнується.

Процес вторинної дисоціації у дійсності є більш складним, ніж описаний вище. Насамперед слід брати до уваги той факт, що комплекс дисоціює у декілька послідовних стадій:



Кожна з таких рівноваг описується власною, так званою ступінчастою, константою стійкості. Ступінчасті константи використовуються у аналітичній хімії, а ми будемо спрощено розглядати процес вторинної дисоціації без цих проміжних рівноваг.

Номенклатура комплексних сполук

Визначення назви будь-якої комплексної сполуки можна віднести до базових навичок, наприклад, вміння розставляти коефіцієнти в рівняннях хімічних реакцій. Ми пропонуємо використовувати такі правила одержання назв комплексних сполук, які базуються на рекомендаціях IUPAC.

Порядок переліку іонів у сполуці. Першим називають катіон, а потім – аніон. Якщо аніон складається лише з атомів одного виду, то назва комплексної сполуки отримує суфікс -ид, а якщо аніон має складну будову – суфікс -ат. Сполука неелектролітного типу називається одним словом:

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	– гексааміннікол(II) хлорид,
$\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_6]$	– калій гексаціаноніколат(II),
$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$	– тетракарбонілнікол.

Порядок переліку лігандів. Серед лігандів спочатку вказуються аніони, потім нейтральні частинки і катіони, не розділяючи їх. Аніони перелічують у такому порядку: H^- , O^{2-} , OH^- , прості аніони (F^- , S^{2-} ...), поліатомні аніони, органічні аніони – за алфавітним порядком. Катіони та нейтральні молекули теж перелічують за алфавітним порядком. Формули комплексів записують, як правило, у зворотному порядку: $[\text{M}(\text{L}^+)(\text{L}^0)(\text{L}^-)]$:

$\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Br}_5]$	– калій пентабромоамінплатинат(IV),
$\text{K}_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$	– калій диоксотетрахлороуранат(VI),
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Br}]\text{Cl}_2$	– бромакватетрамінкобальт(II) хлорид.

Назви лігандів. Деякі ліганди отримали назви від іонів з додаванням сполучної голосної (-о), а деякі мають власні назви: H^- – гідридо-; F^- – флуоро-; O^{2-} – оксо-; O_2^{2-} – пероксо-; S^{2-} – тіо-; OH^- – гідроксо-; CN^- – ціано-; NCO^- – ціанато-; SCN^- – тіоціанато-; NCS^- – ізотіоціанато-; NO_2^- – нітро-; ONO^- – нітрито-; NH_2^- – амід-; NH^{2-} – імідо-; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – оксалато-; $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ – етилендіамін-; H_2O – аква-; NH_3 – амін-; CO – карбоніл-; NO – нітрозил-; H^+ – гідрогенум-.

Префікси, що вказують на кількість лігандів. Перед лігандами зі складними назвами, які вже містять числівники, для позначення числа лігандів використовують помножуючі префікси *біс*-(2), *трис*-(3), *тетракіс*-(4) і т. ін. Назви таких лігандів беруть у дужки.

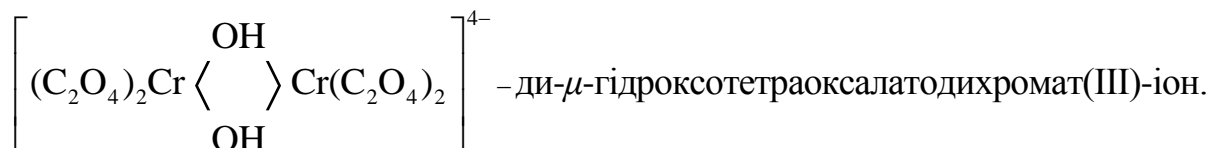
$[\text{Cu}(\text{En})_2]\text{Cl}_2$ – біс(етилендіамін)купрум(II) хлорид.

Ступінь окиснення комплексоутворювача. Якщо комплексоутворювач може перебувати у декількох ступенях окиснення, його ступінь окиснення у даній сполуці вказується, як правило, римською цифрою у дужках.

$K_4[Fe(CN)_6]$ – калій гексаціаноферат (II),

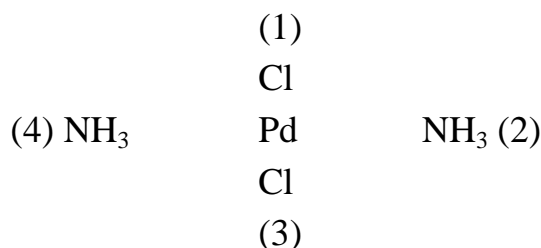
$K_3[Fe(CN)_6]$ – калій гексаціаноферат (III).

Місткові групи. Якщо ліганд є містком між двома центрами координації, перед його назвою ставлять грецьку літеру μ (мю) через дефіс.



Геометричні ізомери. Геометричні ізомери отримують назви за допомогою префікса «цис» для сусідніх і «транс» – для протилежних положень або за допомогою цифр:

$[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ – транс-дихлородіамінпаладій(II) або 1,3-дихлородіамінпаладій(II).



Для наочності наведемо схему, що пов'язує формулу комплексної сполуки з її назвою:

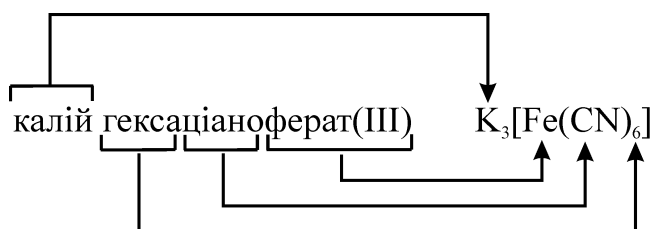


Рисунок 9.3 – Зв'язок між назвою комплексної сполуки та її будовою

Класифікація комплексних сполук

Комплексні сполуки можна класифікувати за різними ознаками. *Належність до певного класу сполук.* За типом первинної дисоціації комплексні сполуки поділяють на кислоти (при дисоціації утворюються лише катіони H^+), основи (аніон – лише OH^-) та солі (усі інші сполуки, що дисоціюють):

$\text{H}[\text{AuCl}_4]$ – гідроген тетрахлороаурат (III) (кислота),
 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ – діамінаргентум гідроксид (основа),
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – гексааквахром (III) хлорид (сіль).

Очевидно, що ця ознака не є вичерпною. За нею, наприклад, неможливо класифікувати сполуку $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, так само як серед простих сполук неможливо класифікувати SF_6 за кислотно-основною ознакою.

Природа лігандів. За цією ознакою розрізняють аквакомплекси (ліганд – H_2O), амінокомплекси (NH_3), гідроксокомплекси (OH^-). Комплекси, лігандами в яких є аніони кислот, належать до ацидокомплексів, а якщо комплексна сполука містить різні ліганди, то вона є сполукою змішаного типу (табл. 9.1).

Природа лігандів є дуже важливою ознакою комплексних сполук і широко використовується у курсі неорганічної хімії при вивченні властивостей сполук елементів.

Таблиця 9.1 – Класифікація комплексних сполук за природою ліганда

Тип комплексу	Приклад	Назва
Аква	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$	тетрааквакупрум(II) сульфат
	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$	гексааквакобаль(II) хлорид
Аміакатний	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$	діамінаргентум хлорид
	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$	гексаміннікол(II) гідроксид
Гідроксо	$\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$	натрій гексагідроксоалюмінат
	$\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$	калій тетрагідроксоцинкат
Ацидо	$\text{K}[\text{BiI}_4]$	калій тетрайодовісмутат
	$\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$	натрій диціанаурат(I)
Змішаний	$\text{Na}[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$	натрій тетрагідроксодиакваалюмінат
	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}_2]\text{Cl}$	дихлоропентаквахром(III) хлорид

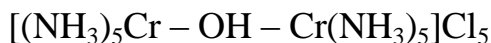
Знак заряду комплексного іону.

Розрізняють катіонні, аніонні та нейтральні комплекси:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ – гексаамінкобальт(III) хлорид (катіонний),
 $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ – літій тетрагідридоалюмінат (аніонний),
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ – трихлоротриамінокобальт(III) (нейтральний).

Внутрішня структура комплексної сполуки.

Існує ще декілька видів класифікації, які можна об'єднати загальною назвою «внутрішня структура комплексної сполуки». *Поліядерні* комплекси містять більше ніж один атом-комплексоутворювач, наприклад:



Група, через яку утворюється зв'язок між атомами-комплексоутворювачами, називається містковою. Ця група повинна мати неподілені електронні пари, тобто бути донором електронної пари (OH^- , F, Cl^- , O^{2-} і т. ін.). Поліядерні комплекси з містковими групами OH^- виділяються в окремий клас і називаються *оловими* сполуками.

Якщо поліядерний комплекс містить атоми-комплексоутворювачі, що безпосередньо пов'язані між собою, то сполука належить до так званих *кластерів* (рис. 9.4). Прикладом кластерної сполуки є триядерний комплекс $[\text{Re}_3\text{Cl}_9]$.

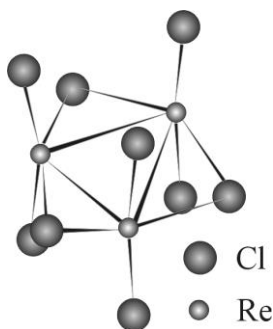


Рисунок 9.4 – Структура кластера $[\text{Re}_3\text{Cl}_9]$

До *циклічних* комплексів належать такі, що утворюють цикл з атомом комплексоутворювача у своєму складі. Це дуже різноманітні за своїм складом та будовою комплекси. Вони мають величезне значення не тільки для хімії, а й для біології, адже відомі гемоглобін та хлорофіл належать до циклічних комплексів (рис. 9.5). Важливими циклічними комплексами є так звані *хелати*, у яких центральний атом та полідентатний ліганд утворюють цикл:

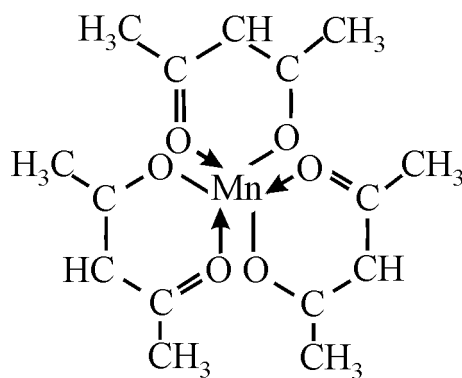


Рисунок 9.5 – Фрагмент структури хлорофілу

Хімічний зв'язок у комплексних сполуках

Розгляд хімічного зв'язку в комплексних сполуках доцільно проводити після ґрунтовного вивчення тем «Будова атома» та «Хімічний зв'язок». Більшість властивостей комплексних сполук та закономірностей перебігу реакцій за участі цих сполук можна пояснити з позицій методу валентних зв'язків (МВЗ) та теорії кристалічного поля (ТКП), або її модифікованої версії – теорії поля лігандів (ТПЛ). Ці теорії, на відміну від методу молекулярних орбіталей (ММО), можуть бути сприйняті на базі вже вивченого раніше матеріалу.

Після вивчення теми студент повинен уміти спрогнозувати основні властивості комплексної сполуки, такі як відносна стійкість, магнітні властивості та наявність кольору. Для вирішення цих питань рекомендується використовувати той метод опису, який є більш зручним у конкретному випадку. З позицій МВЗ можна використовувати поняття про гібридизацію атомних орбіталей для визначення геометрії комплексної сполуки. Але пояснення властивостей комплексів *d*-елементів на основі визначення типу гібридизації АО комплексної частинки у межах МВЗ іноді стає неможливим. Це відбувається тому, що порядок заповнення *d*-орбіталей центрального атома електронами змінюється, порівняно з ізольованим атомом.

Аналіз будови комплексів складу $[AB_4]^{n\pm}$ та $[AB_6]^{n\pm}$ у межах методу ВЗ (теорія кристалічного поля) рекомендується проводити за схемою:

1. Визначити ступінь окиснення комплексоутворювача.
2. Визначити його загальну електронну структуру.
3. Установити порядок заповнення електронами *d*-орбіталей центрального атома у комплексі.

4. Установити, які АО заповнені власними електронами комплексоутворювача (за правилом Хунда та принципом Паулі).

5. На підставі аналізу будови (заповнення) валентних підрівнів комплексоутворювача зробити відповідні висновки.

Складності при реалізації наведеної схеми з'являються на етапі визначення порядку заповнення електронами d -орбіталей комплексоутворювача. У ізольованому атомі усі п'ять АО d -підрівня мають однакову енергію, однак, енергія АО змінюється в полі лігандів, що оточують центральний атом у комплексі (рис. 9.6).

Електронна густина на орбіталях d_{z^2} та $d_{x^2-y^2}$ концентрується уздовж координатних осей, тоді як густина на орбіталях d_{xy} , d_{yz} , та d_{xz} підвищена поміж відповідних осей. Тому в широко розповсюджених тетраедричних та октаедричних комплексах енергія орбіталей змінюється, як це показано на рисунку 9.6. Величина енергії розщеплення для комплексу певної симетрії (Δ_T і Δ_O) залежить від природи лігандів та комплексоутворювача.

Величина Δ тим більша, чим сильніше поле будуть створювати ліганди навколо комплексоутворювача. За здатністю створювати розщеплення d -підрівня ліганди розташовують у знайдений експериментальним шляхом ряд, який має назву *спектрохімічного ряду*. Чим лівіше стоїть у цьому ряді ліганд, тим сильніше поле він утворює за інших рівних обставин:

CO , CN^- , NO_2^- , NH_3 , NCS^- , H_2O , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, OH^- , F^- , NO_3^- , Cl^- , SCN^- , Br^- , I^- .

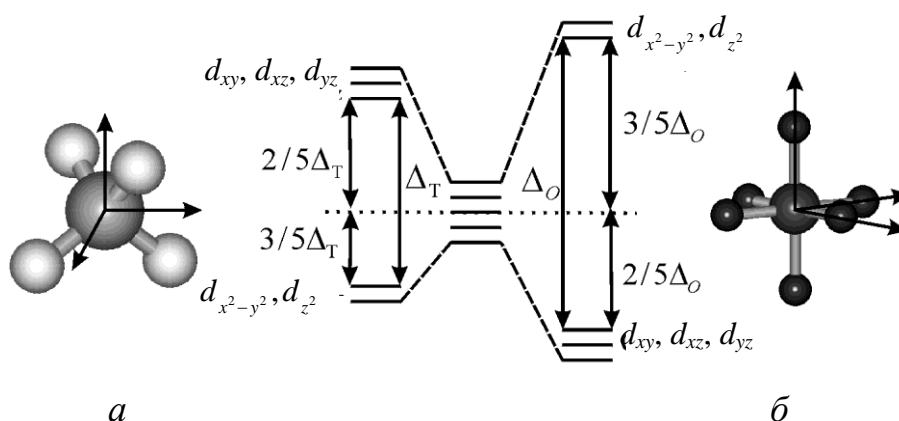


Рисунок 9.6 – Розщеплення d -орбіталей у тетраедричному (а) та октаедричному (б) комплексі в оточенні лігандів $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}

Порядок заповнення d -підрівня комплексоутворювача електронами визначається співвідношенням енергії розщеплення Δ та енергії переорієнтації спінів електронів. Якщо величина Δ досить значна, після заповнення електронами трьох d -орбіталей з нижчою енергією (у октаедричному полі) наступний електрон займає не одну з двох вільних d -орбіталей, а утворює електронну пару на одній із зайнятих орбіталей. Комплекс, утворений з таким типом розподілу електронів, належить до низькоспінових, у іншому випадку він належить до високоспінових комплексів.

У спектрохімічному ряду величина Δ змінюється монотонно, тому виникає питання: де у спектрохімічному ряду проходить межа між лігандами високоспінових та низькоспінових комплексів? Відповідь на це питання можна дати лише з урахуванням природи комплексоутворювача. Так, комплекси d -елементів V та VI періодів є низькоспіновими. Для d -елементів IV періоду комплекси з лігандами від F^- до I^- включно є, як правило, високоспіновими, а з лігандами від CO до NH_3 – низькоспіновими.

Розглянемо використання наведеної схеми на прикладі порівняння властивостей комплексних іонів $[FeF_6]^{3-}$ та $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

1. Ступінь окиснення центрального атома в обох іонах однаковий і дорівнює +3. Цього висновку можна дійти, наприклад, з розгляду таких рівноваг: $[FeF_6]^{3-} \rightarrow Fe^{3+} + 6F^-$, $[Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow Fe^{3+} + 6CN^-$.

2. Електронна структура атома Fe має вигляд $[Ar]4s^23d^6$. При утворенні іона Fe^{3+} видаляються 2 електрони з $4s$ -підрівня та один електрон з $3d$ -підрівня, тому загальна електронна структура Fe^{3+} має вигляд $[Ar]4s^03d^5$.

3. З огляду на положення лігандів у спектрохімічному ряді можна стверджувати, що комплекс $[FeF_6]^{3-}$ буде високоспіновим, а $[Fe(CN)_6]^{3-}$ – низькоспіновим.

4. Наведемо електроннографічні формули (рис. 9.7), що характеризують розподіл електронів за орбіталями комплексоутворювача у $[FeF_6]^{3-}$ та $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

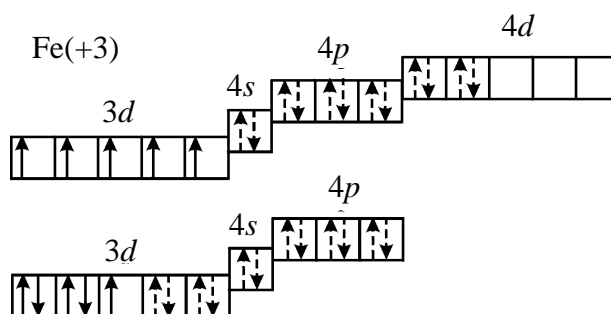


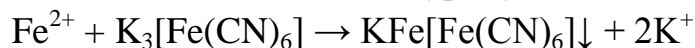
Рисунок 9.7 – Розподіл електронів за АО комплексоутворювача у високоспіновому комплексі $[\text{FeF}_6]^{3-}$ (зверху) та низькоспіновому комплексі $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (знизу). Пунктиром указані електронні пари лігандів, що беруть участь в утворенні зв'язку за донорно-акцепторним механізмом

5. На відміну від $[\text{FeF}_6]^{3-}$, у комплексі $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ в утворенні зв'язку беруть участь АО $3d$ -підрівня, які розташовані ближче до ядра атома. Спираючись на отриману інформацію про розподіл електронів, можна стверджувати, що низькоспіновий комплекс $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ буде більш стійким. Цей висновок підтверджується порівнянням констант стійкості наведених комплексів, що буде зроблено нижче.

Наявність неспарених електронів у обох комплексних іонах робить їх парамагнітними частинками. У випадку високоспінового комплексу $[\text{FeF}_6]^{3-}$ реалізується досить стійка конфігурація напівзаповненого електронами $3d$ -підрівня, тому перехід цих електронів у вищі стани вимагає великих енергетичних витрат. З огляду на це можна очікувати, що комплексний іон $[\text{FeF}_6]^{3-}$ не має характерного забарвлення. Навпаки, один неспарений електрон у комплексі $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ може переходити у вищий стан і це зумовлює характерне забарвлення розчинів з указаним іоном. Смуга поглинання $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ лежить у блакитній частині спектра, тому розчини мають жовто-помаранчевий колір.

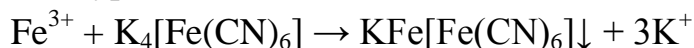
Використання комплексних сполук в аналітичній хімії

1. Якісною реакцією на іон Fe^{2+} є реакція з калій гексацианфератом(III), який ще називається червоною кров'яною сіллю. Внаслідок взаємодії утворюється блакитно-синій осад турнбулевої сині:



Схожа реакція характерна для Fe^{3+} . Якісним реактивом у цьому випад-

ку є калій гексаціаноферат(II) (жовта кров'яна сіль) і отриманий осад називається берлінською лазур'ю:

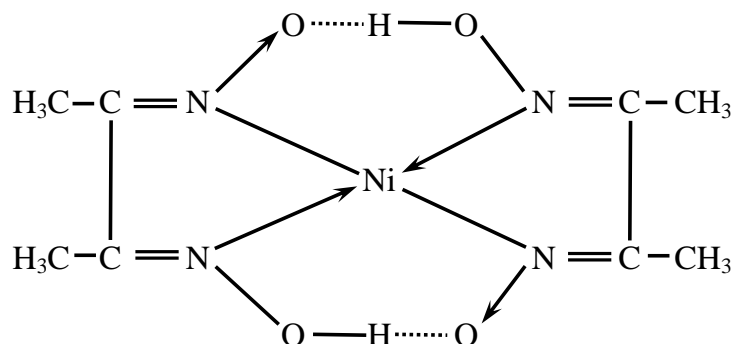


2. Іон Bi^{3+} утворює з калій йодидом чорний осад бісмут йодиду BiI_3 , який розчиняється в надлишку реактиву з одержанням темно-оранжевої комплексної сполуки $\text{K}[\text{BiI}_4]$:



Комплекс $\text{K}[\text{BiI}_4]$ є характерним реактивом на алкалоїди (стрихнін, хінін тощо) і утворює з ними сполуки, що не розчиняються у воді.

3. Іон Ni^{2+} може бути відкритий за допомогою реакції одержання яскраво-рожевого нікол(II) біс-діметилгліоксимату:

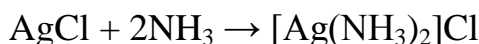


Цей комплекс має плоску будову й складається з чотирьох циклів: двох п'ятичленних та двох шестичленних. Одержання характерно забарвленої міцної комплексної сполуки для якісного та кількісного визначення ніколу(II) було запропоновано Чугаєвим у 1905 р., тому реакція одержання комплексу носить його ім'я.

4. Велике значення для аналітичної хімії мають комплекси, у яких лігандом виступає аніон динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти (трилон Б). Структурна формула цього аніону наведена на рис. 10.2. Майже всі багатозарядні катіони утворюють стійкі комплекси з цим лігандом. Такий факт пояснюється одержанням циклічних комплексів хелатного типу і має назву хелатного ефекту.

5. Відомо, що усі галогеніди Аргентуму є малорозчинними сполуками, за винятком AgF . Це дозволяє використовувати Ag^+ як характерний реактив на іони Cl^- , Br^- , I^- . Але коли розчин одночасно містить ці іони, част-

ково розрізнити їх допомагає реакція $\text{Ag}\Gamma$ ($\Gamma = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) з водним розчином амоніаку:



Інші галогеніди Аргентуму у водному розчині амоніаку не розчиняються. Переконатися в цьому можна, порівнявши константи стійкості аміачних комплексів та добутку розчинності галогенідів Аргентуму.

9.2. Запитання для самоконтролю

1. Які найважливіші характеристики: а) центрального атома б) ліганду у комплексній сполуці?
2. Які типи дисоціації спостерігають для комплексних сполук? Що характеризують константи стійкості та нестійкості?
3. Які основні принципи утворення назв комплексних сполук?
4. Як класифікують комплексні сполуки за природою лігандів?
5. Чим відрізняють поліядерні комплекси від кластерів?
6. Що таке спектрохімічний ряд і для чого його використовують?
7. На які дві групи можна розділити d -орбіталі атома перехідного елемента у комплексах тетраедричної та октаедричної симетрії?
8. Чим визначають наявність забарвлення у комплексної частинки?
9. Як можна оцінити можливість руйнування комплексу з утворенням певного осаду?
10. Які якісні реакції за участі комплексних сполук ви знаєте?

9.3. Індивідуальні завдання за темою: «Комплексні сполуки»

9.3.1. Дати назву комплексним сполукам та іонам, формули яких наведено у варіантах в табл. 9.2.

Таблиця 9.2 – Варіанти завдань

Варіант	Завдання
1	$K[Au(CN)_2]$, $[Cd(NH_3)_4]SO_4$, $[Ni(H_2O)(CN)_5]^{3-}$, $[SOF_3]^+$, $[Cu(H_2O)_2Br_2]$
2	$H_2[SiF_6]$, $[Ag(NH_3)_2]_2SO_4$, $[Pt(NH_3)Cl_3]^-$, $[ClO_2F_2]^+$, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$
3	$Na[Co(NH_3)_2(C_2O_4)_2]$, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $[AuCl_3(OH)]^-$, $[ClOF_2]^+$, $[Cr(CO)_6]$
4	$Rb_2[CrCl_5O]$, $[Li(H_2O)_3]Cl$, $[IO_2F_4]^-$, $[SO_2F]^+$, $[Pt(H_2O)(NH_3)Cl_2]$
5	$K_2Sr[Ni(NO_2)_6]$, $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$, $[ReCl_5O]^{2-}$, $[XeOF_3]^+$, $[Ag(NH_3)_2][SbCl_6]$
6	$K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$, $[Co(NH_3)_6](OH)_3$, $[Re(CN)_4O_2]^{4-}$, $[Pt(NH_3)_4(I)Br]CO_3$
7	$Ni[Pt^{II}Cl_4]$, $[Pt(NH_3)_5(OH)]Cl_3$, $[Pd(CN)_4]^{4-}$, $[XeOF_2]^+$, $[Zn(NH_3)_4][PtCl_4]$
8	$K[CrO_3I]$, $[Al(H_2O)_6]Cl_3$, $[BH_4]^-$, $[Pt(NH_3)_4(OH)_2]^{2+}$, $[Rh(NH_3)_3(NO_2)_3]$
9	$Cs[Au(CN)_2Cl_2]$, $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$, $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$, $[Co(NH_3)_6]_2[Re^{VI}(CN)_8]_3$
10	$Xe[TaF_6]_2$, $[Cr(H_2O)_6]_2(SO_4)_3$, $[V(CO)_6]^-$, $[Co(NH_3)_4Cl(NO_3)]^+$
11	$K_2[HgI_4]$, $[Co(H_2O)_5(NO_2)]Br_2$, $[Cr(NCS)_6]^{3-}$, $[K(H_2O)_6]^+$, $[PCl_4][SbF_6]$
12	$K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$, $[Co(H_2O)_4(CO_3)_2]^{2-}$, $[Ru(NH_3)_5Cl]^{2+}$
13	$Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$, $[Ir(NH_3)_4Br_2]Cl$, $[AsClF_3]^-$, $[Ag(NH_3)_2][UO_2(OCOCH_3)_3]$
14	$Cs[ICl_4]$, $[Rh(NH_3)_3(H_2O)_3]Cl_3$, $[RuCl_5H_2O]^{2-}$, $[Fe^{III}(H_2O)_6][Ir(C_2O_4)_2Cl_2]$
15	$K_2[OsO_4(OH)_2]$, $[BiO]NO_3$, $[Ni(H_2O)(CN)_5]^{3-}$, $[Cd(N_2H_4)_3]^{2+}$, $[Zr(H_2O)_2F_4]$
16	$Ba[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]_2$, $[CrOF_4]^-$, $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$, $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$
17	$K[I(CN)_2]$, $[Pt(NH_3)_2(H_2O)_2]Cl_2$, $[Mn(CO)_6]^-$, $[Hf(H_2O)_8]_3[Ir(H_2O)_3(SO_3)_3]_4$
18	$K_9[Bi(NCS)_{12}]$, $[V(H_2O)_6]Cl_3$, $[Zn(H_2O)_4(NH_3)_2]^{2+}$, $[PH_4][BF_4]$
19	$Na_3[Co(NO_2)_6]$, $[Cr(H_2O)_6]_2(SO_4)_3$, $[NbOF_5]^{2-}$, $[Pt(NH_3)_2(N_2H_4)_2]Cl_2$
20	$Rb_2[SnCl_6]$, $[Co(NH_3)_5(SO_4)]HSO_4$, $[Pd(NH_3)_3Br]^+$, $[Pt(NH_3)_4][Cu^{II}Cl_4]$
21	$Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$, $[Cr(H_2O)_6]_2(SO_4)_3$, $[NbOF_5]^{2-}$, $[Cd(N_2H_4)_3]^{2+}$
22	$Rb_2[SnF_6]$, $[Co(H_2O)_5(SO_4)]HSO_4$, $[Pd(NH_3)_3Br]^+$, $[Pt(NH_3)_4][Cu^{II}Cl_4]$
23	$Na_3[Fe(NO_2)_6]$, $[Cr(H_2O)_6]_2(SO_4)_3$, $[NbOF_5]^{2-}$, $[Pt(NH_3)_2(N_2H_4)_2]Cl_2$
24	$Li_2[SnCl_6]$, $[Co(NO)_5(SO_3)]HSO_4$, $[Pd(H_2O)_3Br]^+$, $[Pt(NH_3)_4][Cu^{II}F_4]$

9.3.2. Скласти формулу комплексної сполуки, яка утворюється з наведених у таблиці простих сполук. Скласти рівняння процесів одержання комплексної сполуки та її дисоціації (первинної та вторинної). Навести вираз константи стійкості відповідного комплексного іона.

Таблиця 9.3 – Варіанти завдань

Варіант	Завдання	Варіант	Завдання
1	AlF_3 , KF	13	SnCl_4 , CsCl
2	$\text{Zn}(\text{OH})_2$, NaOH	14	SbCl_5 , HCl
3	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, H_2O	15	MnC_2O_4 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
4	CuCl_2 , HCl	16	TiCl_3 , NH_3
5	HgI_2 , KI	17	BeCl_2 , NaOH
6	NiCl_2 , NH_3	18	PtCl_4 , KCl
7	$\text{Fe}(\text{NCS})_3$, NH_4NCS	19	$\text{Fe}(\text{CN})_2$, KCN
8	AuCN , NaCN	20	$\text{Co}(\text{NCS})_2$, KNCS
9	$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	21	AuCl_3 , HCl
10	TaF_5 , KF	22	AgCl , NH_3
11	HCl , NiCl_2	23	HgI_2 , NaI
12	TaF_5 , KF	24	AgCl , HCl

9.3.3. Визначити порядок заповнення електронами атомних орбіталей комплексоутворювача та геометричну форму кожного комплексу (табл. 9.4). Які оптичні (наявність забарвлення) та магнітні (пара- чи діамagnetик) властивості повинен мати кожний комплекс?

Таблиця 9.4 – Варіанти завдань

Варіант	Завдання	Варіант	Завдання
1	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^-$	13	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$
2	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Cd}(\text{OH})_6]^{4-}$	14	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{CrF}_6]^{3-}$
3	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	15	$[\text{ZrF}_6]^{2-}$, $[\text{CuCl}_2]^-$
4	$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$	16	$[\text{SnCl}_4]^{2-}$, $[\text{Mn}(\text{NCS})_6]^{4-}$
5	$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{SnS}_4]^{4-}$	17	$[\text{CuCl}_3]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{4-}$
6	$[\text{MnCl}_6]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	18	$[\text{TiCl}_2]^-$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$
7	$[\text{VF}_6]^{2-}$, $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$	19	$[\text{TlBr}_4]^-$, $[\text{SOF}_3]^+$
8	$[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$	20	$[\text{BF}_4]^-$, $[\text{ClOF}_4]^-$
9	$[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Hg}(\text{NCS})_4]^{2-}$	21	$[\text{AgI}_3]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{OH})_6]^{3-}$
10	$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	22	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$
11	$[\text{Sc}(\text{NO})_6]^{3+}$, $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$	23	$[\text{AgCl}_3]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{OH})_6]^{4-}$
12	$[\text{Cr}(\text{CO})_6]^{3+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	24	$[\text{Cu}(\text{Cl})_4]^{3-}$, $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$

9.3.4. Визначити рівноважні концентрації усіх частинок, які утворюються внаслідок вторинної дисоціації комплексної сполуки А у розчині з вихідною концентрацією $c(A)$. Чи буде утворюватись осад С при додаванні до цього розчину об'ємом V_A розчину сполуки В об'ємом V_B з молярною концентрацією $c(B)$, якщо добуток розчинності малорозчинного електроліту С дорівнює K_S (табл. 9.5)?

Таблиця 9.5 – Варіанти завдань

Варіант	A	$c(A)$, М	V_A , мл	B	$c(B)$, М	V_B , мл	K_S
1	$[Ag(NH_3)_2]^+$	0,01	50	NaCl	0,1	20	$1,7 \cdot 10^{-10}$
2	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	0,1	100	KOH	0,1	100	$2,0 \cdot 10^{-15}$
3	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	0,001	10	Na ₂ S	0,01	40	$5,0 \cdot 10^{-18}$
4	$[HgI_4]^{2-}$	0,01	20	NaOH	0,01	30	$3,0 \cdot 10^{-26}$
5	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	0,1	40	K ₂ S	0,001	10	$6,3 \cdot 10^{-36}$
6	$[Zn(OH)_4]^{2-}$	0,001	70	Na ₃ PO ₄	0,1	30	$9,1 \cdot 10^{-33}$
7	$[Au(CN)_2]^-$	0,01	10	CsI	0,01	90	$1,6 \cdot 10^{-23}$
8	$[Fe(NCS)_6]^{3-}$	0,01	80	KOH	0,001	20	$6,3 \cdot 10^{-38}$
9	$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	0,1	20	NaBr	0,1	30	$5,3 \cdot 10^{-13}$
10	$[BiI_4]^-$	0,01	60	K ₃ PO ₄	0,1	40	$1,3 \cdot 10^{-23}$
11	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	0,001	10	CsOH	0,1	40	$4,0 \cdot 10^{-45}$
12	$[BeF_4]^{2-}$	0,1	20	KOH	0,01	30	$4,9 \cdot 10^{-22}$
13	$[PtBr_4]^{2-}$	0,01	40	Na ₂ S	0,01	60	$8,0 \cdot 10^{-73}$
14	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	0,1	50	Na ₃ PO ₄	0,1	50	$1,3 \cdot 10^{-22}$
15	$[PdCl_4]^{2-}$	0,001	20	KOH	0,01	30	$1,0 \cdot 10^{-31}$
16	$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	0,01	70	Na ₂ CO ₃	0,1	30	$1,0 \cdot 10^{-12}$
17	$[Cu(OH)_4]^{2-}$	0,001	10	Na ₂ S	0,01	40	$6,3 \cdot 10^{-36}$
18	$[Ni(C_2O_4)_3]^{3+}$	0,01	50	CsOH	0,1	50	$2,0 \cdot 10^{-15}$
19	$[Cd(CN)_4]^{2-}$	0,1	40	K ₂ S	0,1	60	$1,6 \cdot 10^{-28}$
20	$[AlF_6]^{3-}$	0,001	20	NaOH	0,01	80	$3,2 \cdot 10^{-34}$
21	$[Ni(CO)_3]^{3+}$	0,01	50	CsOH	0,1	50	$2,0 \cdot 10^{-15}$
22	$[Cd(Cl)_4]^{2-}$	0,01	40	Na ₂ S	0,1	60	$1,6 \cdot 10^{-22}$
23	$[AlBr_6]^{3-}$	0,01	30	KOH	0,01	80	$3,2 \cdot 10^{-24}$
24	$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	0,001	40	CsOH	0,01	60	$2,0 \cdot 10^{-16}$

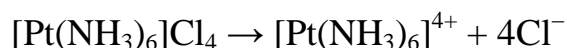
9.4. Розв'язання типових задач

Приклад 1. Визначення складу комплексного іона. З розчину комплексної солі $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ аргентум нітрат осаджує всю кількість речовини хлору у вигляді аргентум хлориду, а з розчину $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ – тільки 1/4 кількості речовини хлору, що в ній міститься. Написати координаційні формули цих солей, указати координаційне число Платини у кожній з них.

Розв'язання.

1. Комплексна сіль $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$.

Аргентум нітрат осаджує всю кількість речовини хлору, тому всі іони Хлору містяться у зовнішній сфері комплексу. Очевидно, що нейтральні молекули амоніаку входять до складу комплексного іона, тому координаційна формула цієї сполуки буде такою: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$. Первинна дисоціація комплексної сполуки у розчині відбувається за схемою:



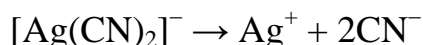
2. Комплексна сіль $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$.

Якщо аргентум нітрат осаджує 1/4 всієї кількості речовини хлору, що міститься у сполуці, то саме ця частка іонів Хлору міститься у зовнішній сфері. 3/4 кількості речовини іонів Хлору містяться у внутрішній сфері, куди також входять усі молекули амоніаку. Тому координаційна формула комплексної сполуки буде такою: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$. Первинна дисоціація солі у розчині перебігає за схемою:



Приклад 2. Рівновага у розчинах комплексних сполук. Константа стійкості іона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ становить $1 \cdot 10^{21}$. Розрахувати концентрацію іонів Аргентуму в розчині з $c(\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]) = 0,05$ моль/л, що містить також 0,01 моль/л NaCN .

Розв'язання. Вторинна дисоціація комплексного іона відбувається за рівнянням



У присутності надлишку іонів CN^- , який з'являється за рахунок повної дисоціації сильного електроліту NaCN ($\text{NaCN} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{CN}^-$), ця рівновага зміщується ліворуч настільки, що кількістю іонів CN^- можна вважати

лише ту, яка з'являється завдяки дисоціації NaCN. Тоді $c(\text{CN}^-) = c(\text{NaCN}) = 0,01$ моль/л. З того ж приводу рівноважна концентрація іонів $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ може вважатися такою, що дорівнює вихідній концентрації $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (0,05 моль/л).

За визначенням константи нестійкості маємо:

$$K = \frac{c(\text{Ag}(\text{CN})_2^-)}{c(\text{Ag}^+)c^2(\text{CN}^-)} = 1 \cdot 10^{21}.$$

Виражаємо концентрацію іонів Ag^+ :

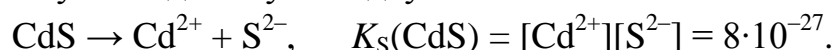
$$c(\text{Ag}^+) = \frac{c(\text{Ag}(\text{CN})_2^-)}{1 \cdot 10^{21} c^2(\text{CN}^-)}$$

Підставивши значення отримаємо відповідь:

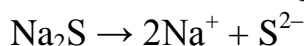
$$c(\text{Ag}^+) = \frac{0,05}{10^{21} \cdot (0,01)^2} = 5 \cdot 10^{-19} \text{ моль/л.}$$

Приклад 3. Одержання осаду при руйнуванні комплексного іону. Встановити, чи буде утворюватись при 25 °C осад CdS, якщо до 0,1М розчину комплексу $K_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ додати рівний об'єм 0,1М розчину Na_2S .

Розв'язання. Умовою одержання осаду є перевищення добутку молярних концентрацій іонів (у відповідних ступенях) табличного значення добутку розчинності (K_s). Ступінь, у якому береться значення концентрації, співпадає з стехіометричним коефіцієнтом рівняння реакції дисоціації малорозчинної сполуки. У даному випадку маємо:



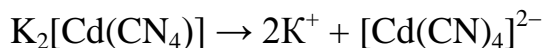
Проблема полягає у визначенні концентрацій іонів Cd^{2+} та S^{2-} . Щодо останнього іону, то його концентрацію визначити дуже легко. S^{2-} утворюється внаслідок реакції дисоціації сильного електроліту:



Якщо знехтувати можливим гідролізом S^{2-} , то у першому наближенні його концентрація дорівнюватиме початковій концентрації Na_2S , тому що з одного моля Na_2S утворюється один моль S^{2-} . Слід лише врахувати, що при зливанні двох розчинів об'єм збільшується вдвічі, а вміст кожного компонента не змінюється. Отже, концентрація кожної частинки зменшу-

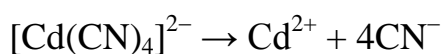
ється вдвічі і $c(S^{2-}) = 0,05$ моль/л.

Розрахувати концентрацію Cd^{2+} складніше. Первинна дисоціація комплексної сполуки відбувається за рівнянням



Якщо не вказано інше, в усіх завданнях будемо вважати, що первинна дисоціація відбувається повністю. Це дозволяє стверджувати, що у даному випадку концентрація частинок $[Cd(CN)_4]^{2-}$ після первинної дисоціації співпадає з початковою концентрацією $K_2[Cd(CN)_4]$.

Дисоціація комплексного іону, яка вже має характер рівноваги, відбувається так:



Користуючись отриманим рівнянням, ми повинні визначити рівноважну концентрацію іонів Cd^{2+} .

Подальший хід розв'язання задачі зручно оформити у вигляді таблиці.

	$[Cd(CN)_4]^{2-}$	Cd^{2+}	CN^-
$c_{\text{поч}}$	0,05	—	—
$c_{\text{реак}}$	x	—	—
$c_{\text{утв}}$	—	x	$4x$
$c_{\text{рівн}}$	$0,05 - x$	x	$4x$

Прокоментуємо записи у таблиці. Очевидно, що в початковий момент часу розчин містить тільки комплексні частинки $[Cd(CN)_4]^{2-}$ з концентрацією $c_{\text{поч}} = 0,05$ моль/л, а іони Cd^{2+} і CN^- ще відсутні. За деякий час певна частина іонів $[Cd(CN)_4]^{2-}$ продисоціює. Ми позначили концентрацію цих іонів як $c_{\text{реак}} = x$. При дисоціації x іонів $[Cd(CN)_4]^{2-}$ утворилося стільки ж іонів Cd^{2+} та у 4 рази більше іонів CN^- . Це відобразилося у значеннях концентрацій частинок, що утворилися $c_{\text{утв}}$. Рівноважні концентрації частинок становлять останній рядок таблиці.

Очевидно, що рівноважні концентрації усіх частинок пов'язані між собою через константу рівноваги. Табличне значення $K_{\text{ст}}([Cd(CN)_4]^{2-})$ становить $1,3 \cdot 10^{17}$, отже маємо:

$$\frac{c(\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-})}{c(\text{Cd}^{2+})c^4(\text{CN}^-)} = 1,3 \cdot 10^{17}.$$

На підставі наведеної вище таблиці ми отримуємо рівняння з одним невідомим:

$$\frac{0,05 - x}{x(4x)^4} = 1,3 \cdot 10^{17}.$$

Щоб суттєво полегшити процес розв'язання цього рівняння, ми припустимо, що $x \ll 0,05$, а $(0,05 - x) \rightarrow 0,05$. За цих умов рівняння суттєво спрощується: $256x^5 = 3,9 \cdot 10^{-19}$. Очевидно, що $x = 6,9 \cdot 10^{-5}$. Це значення відповідає зробленому припущенню $x \ll 0,05$, отже $[\text{Cd}^{2+}] = 6,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Легко підрахувати, що $c(\text{Cd}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-}) = 6,9 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^{-2} = 3,5 \cdot 10^{-6}$. Це означає, що буде утворюватись осад кадмій сульфід. Більш того, можливо підрахувати мінімальну концентрацію сульфід-іону, яка потрібна для одержання осаду за даних умов. Для цього необхідно, щоб

$$c(\text{S}^{2-}) > \frac{K_s(\text{CdS})}{c(\text{Cd}^{2+})} = \frac{7,9 \cdot 10^{-27}}{6,9 \cdot 10^{-5}} = 1,1 \cdot 10^{-22}.$$

Отже, навіть при малих концентраціях іону S^{2-} рівновага $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{CdS} \downarrow + 4\text{CN}^-$ практично повністю зміщується у бік одержання кадмій сульфід.

10. ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

Окисно-відновні реакції, їх класифікація. Найважливіші окисники та відновники. Методи складання рівнянь окисно-відновних реакцій

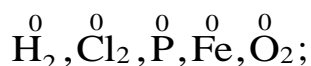
10.1. Теоретичні положення

Реакції, які супроводжуються зміною ступеня окиснення атомів реагуючих речовин, називаються *окисно-відновними* (ОВР).

Ступінь окиснення – умовний заряд, який розраховується, якщо припустити, що молекула складається з іонів. Ступінь окиснення прийнято позначати арабською цифрою із знаком «+» або «-» над буквою: $\text{Na}_2\overset{-2}{\text{O}}$, $\overset{-3}{\text{N}}\text{H}_3$, $\text{H}_2\overset{+6}{\text{S}}\text{O}_4$, $\overset{+1}{\text{H}}_2\text{O}$.

Для визначення ступеня окиснення атомів у хімічних сполуках слід керуватися такими положеннями:

а) ступінь окиснення атомів у простій сполуці дорівнює нулю:



б) ступінь окиснення одноатомних іонів дорівнює їх заряду, наприклад, для іонів K^+ , Zn^{2+} , Cr^{3+} ступінь окиснення дорівнює відповідно +1, +2, +3;

в) ступінь окиснення Оксигену в хімічних сполуках дорівнює -2. Винятком є сполуки типу K_2O_2 , KO_2 , KO_3 (пероксиди, надпероксиди, озоніди), де ступінь окиснення Оксигену відповідно дорівнює -1, $-\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{3}$, та сполуки OF_2 , де ступінь окиснення Оксигену дорівнює +2;

г) ступінь окиснення Гідрогену, зв'язаного з неметалами, дорівнює +1, а в гідридах металів -1, наприклад; $\overset{+1}{\text{H}}\text{Cl}$, $\text{Na}\overset{-1}{\text{H}}$, $\overset{+1}{\text{H}}_2\text{O}$, $\text{Ca}\overset{-1}{\text{H}}_2$;

д) деякі елементи майже у всіх сполуках проявляють один і той самий ступінь окиснення. Такі елементи використовують як еталонні при визначенні ступеня окиснення інших елементів (табл. 10.1);

Таблиця 10.1 – Елементи з постійними ступенями окиснення

Елемент	Ступінь окиснення
Li, Na, K, Rb, Cs	+1
Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Zn	+2
B, Al, Ga, In	+3
F	-1

є) у сполуках неметалів, в яких відсутні Гідроген і Оксиген, неметал з більшою електронегативністю умовно вважається зарядженим негативно. Ступінь окиснення такого неметалу вважається рівним заряду його найпоширенішого негативного іона. Наприклад, у CCl_4 ступінь окиснення Хлору -1 , Карбону $+4$. В SF_6 ступінь окиснення Флуору -1 , а Сульфору $+6$, але в CS_2 ступінь окиснення Сульфору -2 , а ступінь окиснення Карбону $+4$. У молекулах типу Cl_3N з ковалентним зв'язком (де атоми мають близькі електронегативності або такі, що збігаються), поняття ступеня окиснення не має сенсу;

ж) сума ступенів окиснення всіх атомів у молекулі дорівнює нулю;

з) сума ступенів окиснення всіх атомів у складних іонах дорівнює заряду іона.

Визначимо ступінь окиснення Сульфору у сполуках: H_2S , SO_2 , Na_2SO_3 , H_2SO_4 , SO_3 .

Позначимо ступінь окиснення Сульфору x . Знаючи ступінь окиснення Гідрогена ($+1$), Натрію ($+1$) і Оксигену (-2), визначимо ступінь окиснення Сульфору у сполуках:

$$\text{H}_2\text{S} \quad 2(+1) + x = 0, \quad x = -2;$$

$$\text{SO}_2 \quad x + 2(-2) = 0, \quad x = +4;$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_3 \quad 2(+1) + x + 3(-2) = 0, \quad x = +4;$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \quad 2(+1) + x(-2) = 0, \quad x = +6;$$

$$\text{SO}_3 \quad x + 3(-2) = 0, \quad x = +6.$$

Визначимо ступінь окиснення Феруму в солях: FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, FePO_4 . Насамперед треба врахувати заряди аніонів відповідних кислот (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4) Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} та визначити ступінь окиснення Феруму в сполуках.

$$\text{FeCl}_3 \quad x + 3(-1) = 0, \quad x = +3;$$

$$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \quad 2x + 3(-2) = 0, \quad x = +3;$$

$$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \quad x + 2(-1) = 0, \quad x = +2;$$

$$\text{FePO}_4 \quad x + (-3) = 0, \quad x = +3.$$

Визначимо ступінь окиснення металів в основах: $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Заряд гідроксид-іона завжди дорівнює (-1) . Обчислимо заряди металів:

$$\text{Cu}(\text{OH})_2 \quad x + 2(-1) = 0, \quad x = +2;$$

$$\text{CuOH} \quad x + (-1) = 0, \quad x = +1;$$

$$\text{Al}(\text{OH})_3 \quad x + 3(-1) = 0, \quad x = +3.$$

Атоми, молекули або іони, що віддають електрони (збільшують ступінь окиснення), називаються *відновниками*. В реакції відновники окиснюються.

Атоми, молекули або іони, що приєднують електрони (зменшують ступінь окиснення), називаються *окиснювачами*. Під час реакції вони відновлюються. Процес віддачі електронів атомом, молекулою або іоном називається окисненням. Процес приєднання електронів називається відновленням. Кількість електронів, що їх віддає відновник, дорівнює кількості електронів, які приєднує окиснювач. Процеси окиснення і відновлення нерозривно пов'язані між собою.

Ступінь окиснення	окиснення →									
	-4	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	
	← відновлення									

Окисно-відновні властивості атомів елементів залежать від їх місця у періодичній системі елементів, від їх ступеня окиснення в речовині, а також від окисно-відновних властивостей інших речовин, які беруть участь у реакції.

Сполуки, до складу яких входять елементи з найвищим ступенем окиснення, можуть бути в окисно-відновних реакціях тільки *окисниками*,

наприклад, $\text{H}\overset{+5}{\text{N}}\text{O}_3$, $\text{K}\overset{+7}{\text{Mn}}\text{O}_4$, $\text{K}_2\overset{+6}{\text{Cr}}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}\overset{+4}{\text{O}}_2$.

Сполуки, до складу яких входять елементи з найнижчим ступенем окиснення, можуть виконувати в окисно-відновних реакціях тільки роль відновника, наприклад, $\text{H}_2\overset{-2}{\text{S}}$, $\text{H}\overset{-1}{\text{Cl}}$, $\overset{-3}{\text{N}}\text{H}_3$.

Сполуки, до складу яких входять елементи в проміжному ступені окиснення, здатні бути як окисниками (якщо реагують з сильними відновниками), так і відновниками (при взаємодії з сильними окиснювачами), наприклад, $\text{H}\overset{+3}{\text{N}}\text{O}_2$, $\text{H}_2\overset{+4}{\text{S}}\text{O}_3$, $\text{H}_2\overset{-1}{\text{O}}_2$, з'єднання Fe^{2+} , Cr^{3+} , S , I_2 .

Максимальний негативний та позитивний ступені окиснення атомів елементів можна визначити за положенням їх у періодичній системі елементів. Вищий ступінь окиснення визначається номером групи періодичної системи і змінюється від 1 до 8. Проте є виняток. Наприклад, у головній підгрупі I групи всі елементи в сполуках проявляють ступінь окиснення +1, а елементи побічної підгрупи цієї групи – Cu, Ag, Au мають ступені окиснення +1, +2, +3. Елементи побічної підгрупи VIII групи мають проявляти максимальний ступінь окиснення +8, але такі сполуки відомі тільки для Рутенію і Осмію, для інших елементів відомі сполуки, в яких вони виявляють ступені окиснення +4, +6.

Найнижчий ступінь окиснення для металів дорівнює нулю, для неметалів $A - 8$, де A – номер групи періодичної системи, в якій розташований елемент.

Наприклад, якщо треба визначити окисно-відновні властивості атомів Сульфуру в сполуках H_2S , S , H_2SO_4 , необхідно:

а) визначити ступінь окиснення атомів Сульфуру: $\text{H}_2\overset{-2}{\text{S}}$, $\overset{+4}{\text{S}}\text{O}_2$, $\text{H}_2\overset{+4}{\text{S}}\text{O}_3$

б) встановити, виходячи з положення Сульфуру в періодичній системі, вищий та найнижчий ступені окиснення.

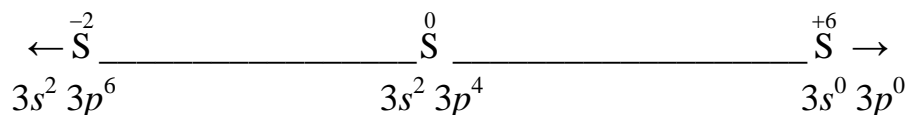
Оскільки Сульфур – елемент VI групи, значення вищого ступеня окиснення дорівнюватиме +6, а значення нижчого ступеня окиснення буде $6 - 8 = -2$, тому атоми Сульфуру в сполуках характеризуються такими окисно-відновними властивостями:

H_2S – тільки відновник;

S – і окисник, і відновник;

H_2SO_4 – тільки окисник.

Окисно-відновні властивості атомів неметалів у різних ступенях окиснення чітко визначаються електронною конфігурацією зовнішньої оболонки:



Так, атоми Сульфуру в ступені окиснення -2 на зовнішньому рівні мають вісім електронів і можуть бути тільки відновниками, а в ступені окиснення $+6$ ці атоми можуть виконувати роль тільки окисника, оскільки на їх зовнішньому рівні немає жодного електрона. Атоми Сульфуру в нульовому ступені окиснення мають і електрони, і свободні атомні орбіталі, їм притаманна окисно-відновна подвійність.

Визначимо окисно-відновні властивості атомів Хрому в сполуках Cr , Cr_2O_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Ступені окиснення Хрому в цих сполуках відповідно дорівнюють: 0 , $+3$, $+6$. Через те, що Хром – елемент VI групи, максимальний позитивний ступінь окиснення атомів Хрому $+6$. Оскільки Хром має металічні властивості, найнижча ступінь окиснення дорівнюватиме нулю. Атоми Хрому в ступені окиснення $+3$ перебувають у проміжному ступені окиснення. На основі цих даних робимо висновок:

Cr – тільки відновник;

Cr_2O_3 – і відновник, і окисник;

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – тільки окисник.

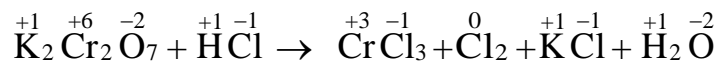
Існує кілька методів складання рівнянь окисно-відновних реакцій (ОВР). Найвідоміші – метод електронного балансу та електронно-іонний метод.

При складанні рівнянь методом електронного балансу порівнюють ступені окиснення атомів у вихідних і кінцевих речовинах. Цей метод дав змогу складати рівняння ОВР, які відбуваються у водних розчинах, твердій і газовій фазах.

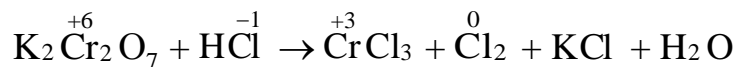
Спочатку записують формули вихідних і кінцевих речовин, що беруть участь та утворюються під час реакції (схему реакції):



Обчислюють ступені окиснення атомів усіх елементів відповідно до схеми реакції:



Визначають атоми елементів, що змінили ступені окиснення:

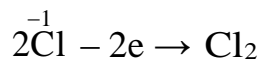
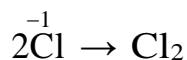
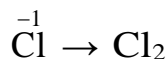


Складають електронні рівняння для окисника та відновника згідно з законами збереження маси і заряду.

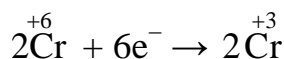
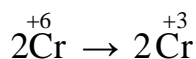
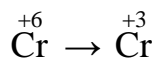
Відповідно до закону збереження маси кількість атомів, що змінили ступінь окиснення, мають бути однаковими у правій і лівій частинах рівняння. Якщо кількість атомів, що змінили ступінь окиснення, більше одиниці (дорівнює n), перед цими атомами ставлять відповідний коефіцієнт.

Згідно з законом збереження заряду, кількість електронів в електронному рівнянні розраховують виходячи з того, що сума зарядів атомів та електронів у правій частині рівняння має дорівнювати сумі зарядів атомів у лівій частині рівняння.

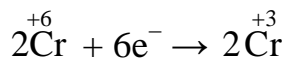
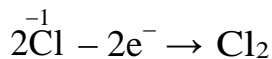
Послідовність складання рівняння для відновника така:



Відповідне рівняння для окисника:



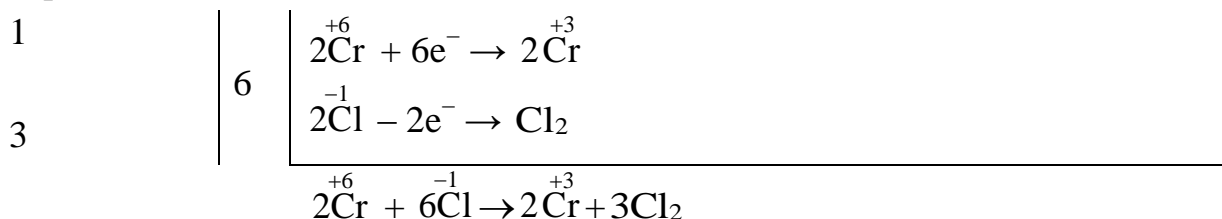
Збалансовані електронні рівняння мають такий вигляд:



Визначимо коефіцієнт для окисника і відновника, враховуючи, що кількість електронів, що віддає відновник, повинна дорівнювати кількості електронів, що приєднує окисник. Для цього знаходимо найменше загальне кратне (НЗК) кількості відданих та приєднаних електронів.

Розподілом НЗК на кількість електронів, які беруть участь у процесі окиснення та відновлення, знаходимо коефіцієнт для окисника і відновника.

Підсумовуючи ліву та праву частини з урахуванням множників, отримаємо:

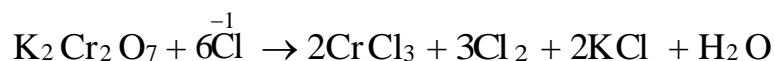


Якщо реакції збалансовані правильно, кількість електронів, що до них входить, точно вказує на зміну ступенів окиснення атомів, що беруть участь в окисно-відновній реакції.

Знайдені коефіцієнти підставляємо в рівняння:



Далі порівнюємо кількість іонів металів (катіонів), які не змінювали ступінь окиснення (K^+ у даному прикладі).



Потім порівнюємо кількості іонів неметалів (звичайно входять до складу аніонів та простих речовин), які змінювали і не змінювали ступінь окиснення. В даному прикладі це атоми Хлору:



Обчислимо кількість атомів Гідрогену і для перевірки, чи правильно складене рівняння, підраховуємо число атомів Оксигену:



Послідовність стадій цього процесу можна схематично записати таким чином: ступені окиснення \rightarrow катіони \rightarrow аніони \rightarrow атоми Гідрогену \rightarrow атоми Оксигену.

При визначенні коефіцієнтів рівнянь окисно-відновних реакцій можна виходити не із ступенів окиснення (величин досить умовних), а з реальних зарядів тих іонів, що існують у розчині. З цією метою використовують іонно-електронний метод, який ґрунтується на складанні іонних напіврівнянь для процесів окиснення відновника чи відновлення окисника з наступним написанням загального іонного рівняння.

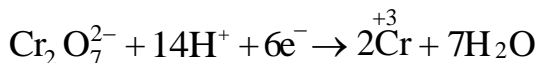
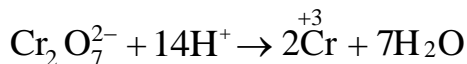
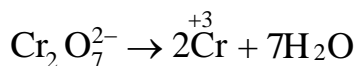
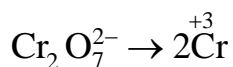
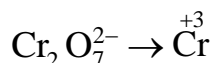
При складанні рівнянь окисно-відновних реакцій в іонному вигляді потрібно керуватися загальними правилами складання іонних реакцій. Си-

льні електроліти записують у вигляді іонів, слабкі електроліти, неелектроліти, гази та осад – у вигляді молекул. В іонну схему включають частинки, які характеризують середовище (H^+ , H_2O або OH^-).

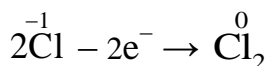
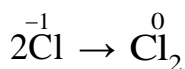
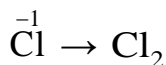
Якщо в напівреакції є незбалансований Оксиген, нестача його в кислому середовищі компенсується додаванням молекул H_2O (діє схема: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+$), в лужному – додаванням подвійної кількості груп OH^- (за схемою $2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$). У нейтральних розчинах у ліву частину напівреакції додають тільки молекули води. Якщо в лівій частині надлишок атомів Оксигену, вони зв'язуються молекулами води за схемою $\text{O} + \text{HON} \rightarrow 2\text{OH}^-$. Якщо в лівій частині напівреакції нестача атомів Оксигену, його компенсують атомами Оксигену, які входять до складу води, а в правій частині напівреакції з'являється при цьому іон Гідрогену за схемою $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+$.

Визначимо коефіцієнти за методом електронно-іонного балансу в рівнянні окисно-відновної реакції, що наведена раніше.

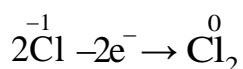
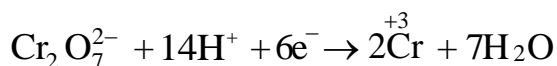
Алгоритм складання напівреакції для окисника такий:



Алгоритм складання напівреакції для відновника:

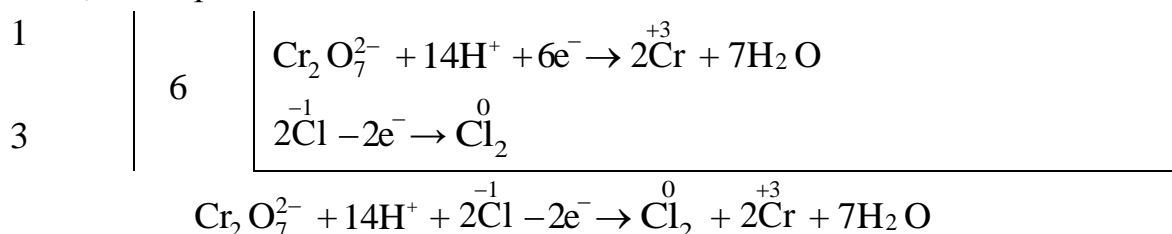


Збалансовані напівреакції:



Кількість електронів повинна вказувати на зміну ступенів окиснення атомів, які беруть участь в окисно-відновній реакції.

Знайдемо коефіцієнти біля окисника та відновника. Складемо рівняння напівреакцій. Якщо серед вихідних і кінцевих речовин є подібні члени, їх скоротимо:



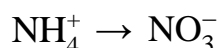
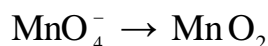
Ще раз перевіримо збалансованість атомів та зарядів в іонному рівнянні. Щоб перейти від іонного рівняння до молекулярного, треба підставити відповідні катіони і аніони, збалансувати їх і Гідроген, а для перевірки обчислити кількість атомів Оксигену:



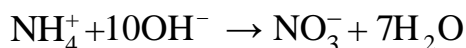
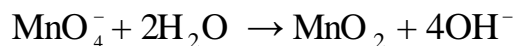
Знайдемо коефіцієнти для окисно-відновної реакції, яка відбувається у лужному середовищі:



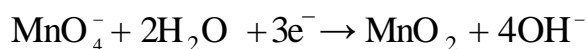
У цій реакції MnO_4^- відновлюється, а NH_4^+ окиснюється:



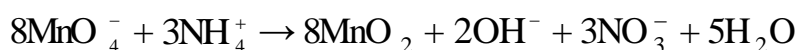
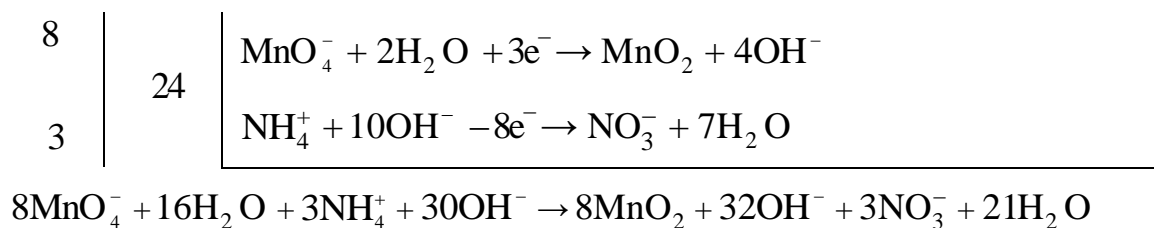
У лужному середовищі недостача атомів Оксигену компенсується вдвічі більшою кількістю іонів OH^- , ніж це потрібно, щоб у протилежній частині реакції утворилися молекули води. Іони H^+ з іонами OH^- у лужному середовищі утворюють молекули H_2O :



Щоб збалансувати заряди в кожній напівреакції, слід додати електрони:



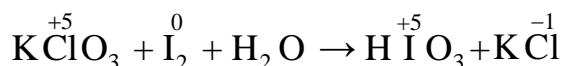
Перевіримо кількість електронів за зміною ступеня окиснення. Знайдемо коефіцієнти для окисника та відновника і складемо напівреакції, включивши подібні члени:



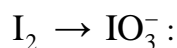
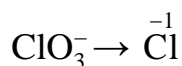
Щоб завершити рівняння, треба ввести іони:



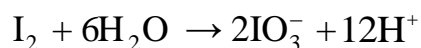
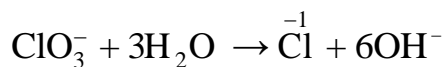
Підберемо коефіцієнти в окисно-відновній реакції, яка відбувається в нейтральному середовищі (H_2O):



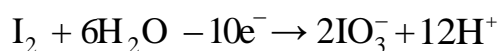
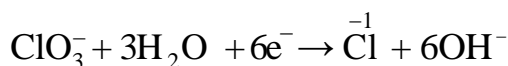
У реакції ClO_3^- відновлюється до $\overset{-1}{\text{Cl}}$, а I_2 окиснюється до IO_3^- :



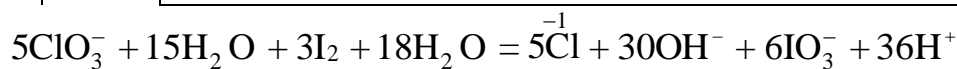
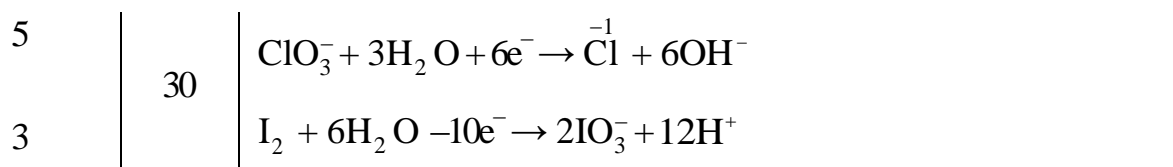
Через те, що реакція відбувається в нейтральному середовищі, в ліву частину напівреакції додаються тільки молекули H_2O , щоб збалансувати або зв'язати атоми Гідрогену та Оксигену, які беруть участь у реакції:



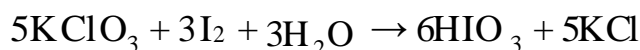
Знайдемо кількість електронів для кожної напівреакції:



Перевіримо кількість електронів за зміною ступенів окиснення. Підберемо коефіцієнти і складемо напівреакції:

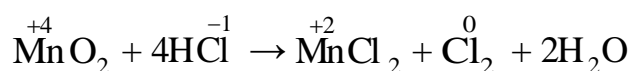


Завершимо рівняння, додавши іони K^+ :

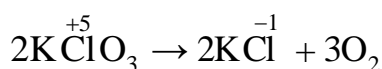


Розрізняють три типи окисно-відновних реакцій:

1) *міжмолекулярні* – реакції, в яких окисник і відновник входять до складу різних речовин:

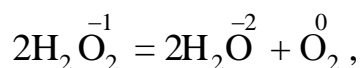


2) *внутрішньомолекулярні* – реакції, в яких окисник і відновник (атоми різних елементів) входять до складу однієї й тієї ж речовини:



3) Реакціями *диспропорціонування* (самоокиснення – самовідновлення) називають окисно-відновні реакції, внаслідок яких одночасно збільшується і зменшується ступінь окиснення одного елемента.

Очевидно, ці реакції можливі для речовин, що містять атоми з проміжними ступенями окиснення:



У першій реакції окисником і відновником є Оксиген, який входить до складу молекули H_2O_2 у ступені окиснення -1 , у другій – $\overset{0}{\text{Br}}_2$. Подібні реакції можуть відбуватися в тому випадку, коли речовина містить елемент у проміжному ступені окиснення, тоді його атоми можуть одночасно відновлюватися та окиснюватися.

Еквівалент окисника або відновника – умовна частина речовини, яка в даній окисно-відновній реакції еквівалентна одному приєднаному або відданому електрону однією молекулою речовини.

Число, яке вказує, скільки електронів віддано або приєднано одним атомом, молекулою або іоном у даній окисно-відновній реакції, називається-

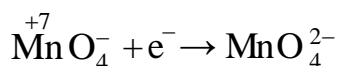
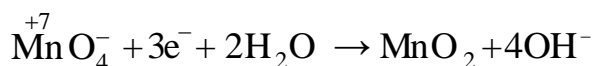
ся числом еквівалентності n . Величина $1/n$ називається фактором еквівалентності f .

Молярна маса еквівалентів $M(x)e$ – це відношення молярної маси $M(x)$ компонента x до числа еквівалентності n :

$$M(x)e = M(x)/n(x).$$

Фізичний зміст числа еквівалентності полягає в тому, що він вказує, наскільки молярна маса еквівалента даного компонента (x) менша його молярної маси.

Число еквівалентності розглядається на основі стехіометрії даної реакції, оскільки за різних умов в реакції бере участь різна кількість електронів. Наприклад, KMnO_4 відновлюється в кислому, нейтральному, лужному середовищах по-різному:



Тому молярна маса еквівалентів KMnO_4 залежно від середовища, в якому відбувається реакція, матиме різні значення. В лужному середовищі число еквівалентності $n(\text{KMnO}_4) = 1$, тому молярна маса еквівалентів KMnO_4 дорівнює його молярній масі: $M(\frac{1}{n}(\text{KMnO}_4)) = M(\text{KMnO}_4) = 158,04$ г/моль.

У нейтральному середовищі число еквівалентності $n(\text{KMnO}_4) = 3$. Молярна маса еквівалентів дорівнює $\frac{1}{3}$ його молекулярної маси:

$$M(\text{KMnO}_4) : 3 = 158,04 : 3 = 52,66 \text{ г/моль.}$$

У кислому середовищі число еквівалентності $n(\text{KMnO}_4) = 5$, молярна маса еквівалентів дорівнює $\frac{1}{5}$ його молярної маси:

$$M(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4) : 5 = 158,04 : 5 = 31,6 \text{ г/моль.}$$

Розрізняють слабкі і сильні окисники та відновники. Окисні властивості залежать від здатності елементів приєднувати електрони, відновні – від здатності віддавати електрони. Інтенсивність віддачі або приєднання електронів речовиною характеризується її окисно-відновним потенціалом.

Чим більше позитивне значення окисно-відновного потенціалу, тим сильніше виявлені властивості даного окисника і, навпаки, чим менше значення окисно-відновного потенціалу, тим сильніші властивості відновника.

Вимірюють електродний потенціал електрохімічним методом. Прийнято всі потенціали порівнювати зі значенням потенціалу гідрогенного електрода, стандартний окисно-водневий потенціал якого умовно прирівнюють до нуля.

Потенціали, які виміряли при концентрації іонів 1 моль/л, температурі 25 °С, називають стандартними окисно-відновними потенціалами. Стандартні окисно-відновні потенціали наведені в додатках. На окисно-відновний потенціал впливають співвідношення концентрації окисненої та відновленої форми речовини в даному розчині і температура. За умов, які різняться від стандартних, значення потенціалу визначається рівнянням Нернста:

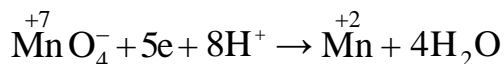
$$E_{Ox/Red} = E^0_{Ox/Red} + \frac{RT}{nF} \ln C_{Ox}/C_{Red},$$

де $E_{Ox/Red}$ – потенціал за даних умов; $E^0_{Ox/Red}$ – стандартний електродний потенціал; R – універсальна газова константа, $R = 8,314$ кДж/моль·К, $T = 298$ К – температура за стандартних умов; n – кількість електронів, які беруть участь у реакції; F – число Фарадея, дорівнює 96500 Кл; C_{Ox} , C_{Red} – концентрація відповідно окисненої та відновленої форм.

Після підстановки у формулу сталих величин, заміни натуральних логарифмів на десяткові формула спрощується:

$$E_{Ox/Red} = E^0_{Ox/Red} + \frac{0,059}{n} \ln C_{Ox}/C_{Red},$$

Наприклад, для окисно-відновної системи:



формула Нернста має вигляд

$$E(\text{MnO}_4^-/\overset{+2}{\text{Mn}}) = E^0(\text{MnO}_4^-/\overset{+2}{\text{Mn}}) + \frac{0,059}{5} \cdot \lg C(\text{MnO}_4^-) \cdot C^8(\text{H}^+)/C(\overset{+2}{\text{Mn}}),$$

Для металевих електродів, які перебувають у розчині власної солі, формула Нернста виглядає як

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 = E^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}}.$$

Окисно-відновна реакція може відбутися, коли відновник має електрони на більш високому енергетичному рівні, ніж окисник. При перебігу реакції відбувається переміщення електронів від відновника до окисника. Енергетичні рівні електронів у відновника та окисника залежать від їх природи, стану та навколишнього середовища; вони характеризуються потенціалами іонізації, спорідненістю до електрона та окисно-відновними потенціалами.

Напрямок перебігу окисно-відновних реакцій визначається другим законом термодинаміки. В ізобарно-ізотермічних умовах окисно-відновна реакція можлива, якщо зміна енергії Гіббса є величиною негативною ($\Delta G < 0$). Для оцінки напрямку перебігу окисно-відновних процесів використовують також значення окисно-відновних потенціалів (E). Чим більше алгебраїчне значення окисно-відновного потенціалу елемента, тим сильніше виявлені у нього властивості окисника і, навпаки, чим менше значення окисно-відновного потенціалу, тим сильніші властивості відновника. Обов'язковою умовою перебігу будь-якої окисно-відновної реакції є позитивне значення різниці стандартних потенціалів окисника та відновника (електрорушійна сила або ЕРС):

$$\Delta E = E^0_{Ox} - E^0_{Red} > 0 \text{ або } E_{Ox} > E_{Red},$$

де E^0_{Ox} , E^0_{Red} – стандартний потенціал окисника та відновника відповідно.

При негативному значенні ΔE реакція неможлива. ΔE пов'язана з ΔG співвідношенням $\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$ (кДж/моль).

10.2. Запитання для самоконтролю

1. Як визначають найнижчий ступінь окиснення атомів елементів у сполуках?
2. Чому дорівнює вищий ступінь окиснення атомів елементів?
3. Які реакції називаються окисно-відновними?
4. У чому полягає процес відновлення з точки зору теорії окисно-відновних реакцій?
5. У чому полягає процес окиснення з точки зору теорії окисно-відновних реакцій?
6. Які речовини називають окиснювачами, які – відновниками?

7. Що називають ступенем окиснення атомів елементів?
8. Як визначають ступінь окиснення атомів у складних речовинах і іонах?
9. Чим визначаються окисно-відновні властивості речовин?
10. В яких випадках речовина може бути тільки відновником?
11. В яких випадках сполука може бути тільки окиснювачем?
12. В яких випадках сполука може виконувати роль і окиснювача і відновника?
13. На які групи можна умовно поділити всі елементи періодичної системи, виходячи з їх окисно-відновних властивостей?
14. Які існують типи ОВР?
15. Які методи використовують для складання ОВР?
16. Яка послідовність складання окисно-відновних рівнянь методом електронного балансу?
17. Яка послідовність складання ОВР методом електронно-іонного балансу?
18. У процесі окисно-відновної реакції утворилися іони, які мають більше атомів кисню, ніж до реакції. Яким чином можна збалансувати атоми кисню в лужному середовищі?
19. У процесі окисно-відновної реакції утворилися іони, які мають більше атомів кисню, ніж до реакції. Яким чином можна збалансувати атоми кисню в кислому середовищі?
20. У процесі окисно-відновної реакції утворилися іони, які мають більше атомів кисню, ніж до реакції. Яким чином можна збалансувати атоми кисню нейтральному середовищі?
21. Яким чином визначається напрям окисно-відновної реакції?
22. Що являє собою стандартний електродний потенціал?

10.3. Індивідуальні завдання за темою: «Окисно-відновні реакції»

10.3.1. Визначити ступінь окиснення елементів у їх сполуках. Які з хімічних частинок, що наведені в табл. 10.2, можуть мати властивості безумовних окисників; безумовних відновників; як окисників, так і відновників?

Таблиця 10.2 – Варіанти завдань

Варіант	Елемент	Хімічні частинки	Варіант	Елемент	Хімічні частинки
1	Mn	KMnO ₄ , Mn, MnO ₂ , K ₂ MnO ₄	13	Ti	H ₂ TiO ₃ , TiCl ₃ , TiO, TiOCl ₂
2	N	NH ₃ , [NO ₃] ⁻ , NO ₂ , N ₂	14	In	In ³⁺ , In ₂ S ₃ , In, In(NO ₃) ₃
3	Cr	CrCl ₃ , [CrO ₄] ²⁻ , K ₂ Cr ₂ O ₇ , Cr	15	Zn	Zn, ZnCl ₂ , Zn ²⁺ , Na ₂ ZnO ₂
4	P	PH ₃ , Na ₄ P ₂ O ₇ , Mg ₃ P ₂ , P ₂ O ₃	16	Cl	KClO ₃ , NaCl, NaClO ₄ , Cl ₂ O ₃
5	Cl	[ClO ₄] ⁻ , Cl ₂ , [ClO] ⁻ , HClO ₃	17	N	HNO ₃ , NO, [NH ₄] ⁺ , KNO ₂
6	Al	AlCl ₃ , Al, [Al(OH) ₆] ³⁻ , Al ₂ O ₃	18	Br	BrO ₃ ⁻ , Br ₂ , Br ₂ O ₃ , HBrO ₄
7	I	[IO ₄] ⁻ , I ₂ , KI, HIO ₃ , [IO ₃] ⁻	19	Se	Se ²⁻ , SeO ₂ , Se, K ₂ SeO ₄
8	V	V ₂ O ₅ , VI ₂ , VCl ₄ , (VO ₂)NO ₃	20	C	CO ₃ ²⁻ , CH ₄ , CO ₂ , CO
9	Fe	Fe, FeCl ₂ , FeCl ₃ , H ₂ FeO ₄	21	Sn	Na ₂ SnO ₂ , Sn, SnO ₂ , K ₄ SnO ₄
10	Pb	PbO ₂ , PbO, Pb, [Pb(OH) ₄] ²⁻	22	P	H ₃ PO ₄ , PBr ₃ , Ca ₃ P ₂ , P
11	S	Na ₂ SO ₃ , H ₂ S, S, [SO ₄] ²⁻	23	As	As, K ₃ AsO ₃ , As ₂ O ₅ , AsH ₃
12	Ga	Ga, Ga ³⁺ , NaGaO ₂ , Ga ₂ S ₃	24	Si	SiO ₃ ²⁻ , SiO ₂ , SiO, Si

10.3.2. Скласти рівняння напівреакцій окиснення та відновлення залежно від характеру середовища (табл. 10.3).

Таблиця 10.3 – Варіанти завдань

Варіант	PH < 7	PH = 7	PH > 7
1	2	3	4
1	[ClO ₃] ⁻ → Cl ⁻	I ₂ → [IO ₃] ⁻	[ClO ₃] ⁻ → Cl ⁻
2	[MnO ₄] ²⁻ → Mn ²⁺	H ₂ S → [SO ₄] ²⁻	[CrO ₃] ³⁻ → [CrO ₄] ²⁻
3	[BrO ₄] ⁻ → Br ₂	Cl ₂ → Cl ⁻	MnO ₂ → [MnO ₄] ²⁻
4	H ₂ O ₂ → H ₂ O	[MnO ₄] ⁻ → MnO ₂	[CrO ₂] ⁻ → [CrO ₄] ²⁻
5	PbO ₂ → Pb ²⁺	[BrO ₃] ⁻ → Br ₂	[ClO ₃] ⁻ → Cl ⁻
6	[ClO] ⁻ → Cl ⁻	[MnO ₄] ²⁻ → Mn ²⁺	Bi ₂ O ₃ → [BiO ₃] ⁻
7	[ClO ₃] ⁻ → Cl ₂	[ClO ₄] ⁻ → Cl ⁻	Al → [AlO ₃] ³⁻
8	MnO ₂ → Mn ²⁺	[BrO ₃] ⁻ → Br ⁻	[NO ₂] ⁻ → NH ₃
9	O ₂ → H ₂ O	O ₂ → OH ⁻	Br ₂ → [BrO ₃] ⁻
10	S → H ₂ S	[NO ₃] ⁻ → [NO ₂] ⁻	Cl ⁻ → [ClO ₄] ⁻
11	[IO ₃] ⁻ → I ₂	[AsO ₄] ³⁻ → [AsO ₂] ⁻	Br ⁻ → [BrO ₃] ⁻
12	[IO ₃] ⁻ → I ⁻	[NO ₃] ⁻ → NO ₂	[NO ₂] ⁻ → [NO ₃] ⁻
13	[NO ₃] ⁻ → NO	[SO ₄] ²⁻ → [SO ₃] ²⁻	[CrO ₂] ⁻ → [CrO ₄] ²⁻
14	[NO ₃] ⁻ → [NH ₄] ⁺	[NO ₂] ⁻ → NH ₄ OH	[SO ₃] ²⁻ → [SO ₄] ²⁻

Продовження таблиці 10.3

1	2	3	4
15	$[\text{NO}_3]^- \rightarrow [\text{NO}_2]^-$	$[\text{NO}_3]^- \rightarrow \text{NO}$	$\text{S} \rightarrow [\text{SO}_3]^{2-}$
16	$\text{PbO}_2 \rightarrow \text{Pb}$	$[\text{SO}_3]^{2-} \rightarrow \text{S}$	$[\text{AsO}_2]^- \rightarrow [\text{AsO}_4]^{3-}$
17	$[\text{MnO}_4]^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	$[\text{SeO}_4]^{2-} \rightarrow [\text{SeO}_3]^{2-}$	$\text{NO}^- \rightarrow [\text{NO}_3]^-$
18	$[\text{SO}_3]^{2-} \rightarrow \text{S}$	$\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_2$	$[\text{MnO}_4]^- \rightarrow [\text{MnO}_4]^{2-}$
19	$[\text{SO}_4]^{2-} \rightarrow [\text{SO}_3]^{2-}$	$\text{I}_2 \rightarrow \text{I}^-$	$[\text{ClO}_4]^- \rightarrow \text{Cl}^-$
20	$[\text{TiO}_3]^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{2+}$	$[\text{NO}_2]^- \rightarrow \text{NO}$	$[\text{MnO}_4]^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$
21	$[\text{IO}_4]^- \rightarrow \text{I}^-$	$[\text{BrO}_3]^- \rightarrow \text{Br}^-$	$[\text{MnO}_4]^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$
22	$[\text{NO}_3]^- \rightarrow \text{NO}$	$[\text{MoO}_4]^{2-} \rightarrow \text{MoO}_2$	$\text{Re}^{+6} \rightarrow [\text{ReO}_4]^-$
23	$\text{I}_2 \rightarrow [\text{IO}_3]^-$	$\text{Br}_2 \rightarrow [\text{BrO}]^-$	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow [\text{CrO}_4]^{2-}$
24	$[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{+3}$	$\text{PbO}_2 \rightarrow \text{Pb}^{2+}$	$\text{Zn} \rightarrow [\text{ZnO}_2]^{2-}$

10.3.3. Закінчити рівняння реакцій та підібрати коефіцієнти електронним або електронно-іонним методом згідно з варіантом (табл. 10.4). Звернути увагу на окисно-відновну подвійність елементів, які знаходяться у проміжному ступені окиснення.

Таблиця 10.4 – Варіанти завдань

Варіант	Схеми окисно-відновних реакцій	Варіант	Схеми окисно-відновних реакцій
1	$\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{KNO}_3 + \dots$	13	$\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}} = \text{Br}_2 + \dots$
2	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \dots$	14	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{S} + \dots$
3	$\text{SnCl}_2 + \text{HNO}_2 + \text{HCl} = \text{SnCl}_4 + \text{NO} + \dots$	15	$\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \dots$
4	$\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \dots$	16	$\text{KI} + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{I}_2 + \text{NO} + \dots$
5	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{O}_2 + \dots$	17	$\text{HgS} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} = \text{S} + \text{NO} + \dots$
6	$\text{FeSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2 + \dots$	18	$\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{SO}_2 + \text{Br}_2 + \dots$
7	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \dots$	19	$\text{CrCl}_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{CrO}_4 + \dots$
8	$\text{Na}_2\text{SeO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SeO}_4 + \dots$	20	$\text{KBrO} + \text{MnCl}_2 + \text{KOH} = \text{MnO}_2 + \dots$
9	$\text{K}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{S} + \dots$	21	$\text{HIO}_3 + \text{HI} = \text{I}_2 + \dots$
10	$\text{KNO}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HNO}_3 = \text{KNO}_3 + \dots$	22	$\text{KIO}_3 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{I}_2 + \dots$
11	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaBiO}_3 + \text{HNO}_3 = \text{HMnO}_4 + \dots$	23	$\text{HCl} + \text{CrO}_3 = \text{Cl}_2 + \dots$
12	$\text{NaAsO}_2 + \text{I}_2 + \text{NaOH} = \text{Na}_3\text{AsO}_4 + \dots$	24	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2 + \text{KOH} = \text{MnO}_2 + \dots$

10.3.4. Підібрати коефіцієнти електронним або електронно-іонним методом згідно з варіантом (табл. 10.5).

Таблиця 10.5 – Варіанти завдань

Варіант	Схеми окисно-відновних реакцій
1	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{HCl} + \text{Al} \rightarrow \text{MoCl}_2 + \text{AlCl}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
2	$\text{FeSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
3	$\text{KCrO}_2 + \text{PbO}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{K}_2\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
4	$\text{MnSO}_4 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
5	$\text{H}_2\text{SeO}_4 + \text{Au} \rightarrow \text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3 + \text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
6	$\text{ClO}_2 + \text{NaOH}_{\text{хол}} \rightarrow \text{NaClO}_2 + \text{NaClO}_3 + \text{CO}_2$
7	$\text{HgS} + \text{HNO}_3_{\text{конц}} \rightarrow \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
8	$\text{I}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HIO}_3 + \text{HCl}$
9	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaBr} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
10	$\text{CrCl}_2 + \text{HNO}_3_{\text{конц}} \rightarrow \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$
11	$\text{KNO}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}$
12	$\text{FeSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
13	$\text{SO}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$
14	$\text{MnO}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
15	$\text{KI} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
16	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOK} + \text{MnO}_2 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$
17	$\text{H}_2\text{S} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$
18	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2 + \text{KOH}_{\text{конц}} \rightarrow \text{NiO}(\text{OH}) + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
19	$\text{HCN} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
20	$\text{SnS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
21	$\text{NH}_3 + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
22	$\text{NaCrO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
23	$\text{As} + \text{NaOH} + \text{NaClO} \rightarrow \text{Na}_3\text{AsO}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
24	$\text{Bi}(\text{OH})_3 + \text{KOH} + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{KBiO}_3 + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

10.3.5. Виконати завдання:

а) скласти рівняння ОВР з двох напівреакцій, враховуючи характер середовища;

б) визначити напрям реакції, виходячи із значення стандартних окисно-відновних потенціалів напівреакцій;

в) указати, які з наведених у варіанті реагентів можуть виконувати функції відновників, окисників, мають подвійність;

г) визначити константу рівноваги ОВР і оцінити глибину зворотності процесу;

д) чи зміниться напрям реакції, якщо концентрації окисника (А) і відновника (В) набирають значення, які вказані в табл. 10.6?

Таблиця 10.6 – Варіанти завдань

Варіант	рН	Напівреакції	$E, \text{В}$	А моль/л	В моль/л
1	2	3	4	5	6
1	< 7	$\text{AsO}_4^{3-}/\text{HAsO}_2$	0,56	10^{-1}	10^{-3}
		$2\text{IO}_3^-/\text{I}_2$	1,19		
2	= 7	$\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$	0,63	10^{-1}	10^{-3}
		HBO_3^-/B	-1,79		
3	< 7	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	1,54	10^{-1}	10^{-3}
		$\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$	1,36		
4	< 7	$\text{CrO}_4^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$	1,48	10^{-1}	10^{-3}
		$\text{I}_2/2\text{I}^-$	0,54		
5	> 7	$2\text{ClO}^-/\text{Cl}_2^-$	0,40	10^{-1}	10^{-3}
		$\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$	1,36		
6	< 7	HNO_3/NO	0,99	10^{-1}	10^{-3}
		$\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$	-0,01		
7	< 7	IO_3^-/I_2	1,19	10^{-1}	10^{-3}
		$\text{I}_2/2\text{I}^-$	0,53		
8	< 7	ClO^-/Cl_2	0,88	10^{-1}	10^{-3}
		$\text{CrO}_4^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$	-0,43		
9	= 7	$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$	0,56	10^{-1}	10^{-3}
		$\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2$	1,26		
10	> 7	S/S^{2-}	0,17	10^{-1}	10^{-3}
		$\text{SO}_3^{2-}/\text{S}$	-0,9		
11	< 7	$\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$	1,36	10^{-1}	10^{-3}
		$\text{CrO}_4^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$	1,33		
12	< 7	$\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$	1,36	10^{-1}	10^{-3}
		$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$	1,33		

Продовження таблиці 10.6

1	2	3	4	5	6
13	< 7	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	1,54	10^{-1}	10^{-3}
		$\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$	0,94		
14	> 7	Br_2/Br^-	1,03	10^{-1}	10^{-3}
		$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	1,54		
15	< 7	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	1,54	10^{-1}	10^{-3}
		$\text{BiO}_3^-/\text{Bi}^{3+}$	1,80		
16	= 7	$\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$	1,12	10^{-1}	10^{-3}
		$\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$	1,36		
17	= 7	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	1,54	10^{-1}	10^{-3}
		$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^0$	-0,058		
18	< 7	$\text{CrO}_4^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$	1,33	10^{-1}	10^{-3}
		ClO^-/Cl^-	0,88		
19	> 7	Br_2/Br^-	1,03	10^{-1}	10^{-3}
		$\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_2$	-0,13		
20	= 7	$\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$	1,47	10^{-1}	10^{-3}
		$\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$	1,23		
20	= 7	$\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$	1,47	10^{-1}	10^{-3}
		$\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$	1,23		
21	= 7	Br_2/Br^-	1,03	10^{-1}	10^{-3}
		$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	1,54		
22	= 7	$\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$	1,12	10^{-1}	10^{-3}
		$\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$	1,36		
23	= 7	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	1,54	10^{-1}	10^{-3}
		$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^0$	-0,058		
24	= 7	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	1,54	10^{-1}	10^{-3}
		$\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$	0,94		

10.3.6. До запропонованого варіанта окисно-відновної реакції, яка відбувається у кислому середовищі (табл. 10.7):

- підібрати коефіцієнти методом електронного балансу;
- розрахувати молярну масу еквівалента окисника і відновника;
- вказати тип ОВР.

Таблиця 10.7 – Варіанти завдань

Варіант	Схеми окисно-відновних реакцій
1	$\text{PbS} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{S} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
2	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
3	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{HClO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$
4	$\text{KBr} + \text{KBrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
5	$\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$
6	$\text{FeSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
7	$\text{Cd} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CdSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
8	$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
9	$\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
10	$\text{PH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
11	$\text{P} + \text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HI}$
12	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HBr} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{CrBr}_3 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$
13	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
14	$\text{MnSO}_4 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
15	$\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
16	$\text{NaI} + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
17	$\text{Na}_2\text{BiO}_3 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
18	$\text{PH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
19	$\text{AsH}_3 + \text{HClO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{HCl}$
20	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KNO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
21	$\text{P} + \text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HI}$
22	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
23	$\text{PH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
24	$\text{AsH}_3 + \text{HClO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{HCl}$

10.3.7. Для запропонованого варіанта окисно-відновної реакції, яка відбувається в нейтральному середовищі (табл. 10.8):

- підібрати коефіцієнти методом електронного балансу;
- визначити молярну масу еквівалента окисника і відновника;
- вказати тип ОВР.

Таблиця 10.8 – Варіанти завдань

Варіант	Схеми окисно-відновних реакцій
1	$\text{Na}_2\text{MnO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{NaNO}_3 + \text{NaOH}$
2	$\text{Al} + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$
3	$\text{PClO}_5 + \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{PCl}_3\text{O}$
4	$\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO}_3 + \text{HCl}$
5	$\text{NaIO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
6	$\text{K}_2\text{FeO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{O}_2 + \text{KOH}$
7	$\text{SO}_2 + \text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Se} + \text{H}_2\text{SO}_4$
8	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
9	$\text{K}_2\text{CrO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{S} + \text{KOH} + \text{NH}_4\text{OH}$
10	$\text{CrO}_3 + \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{Fe}(\text{OH})_3$
11	$\text{Na}_2\text{MnO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{NaNO}_3 + \text{NaOH}$
12	$\text{KMnO}_4 + \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{KOH}$
13	$\text{KMnO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$
14	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{KBrO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{KBr}$
15	$\text{KMnO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{NaNO}_3 + \text{KOH}$
16	$\text{NaIO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4$
17	$\text{K}_2\text{FeO}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{N}_2 + \text{KOH}$
18	$\text{Na}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S} + \text{MnO}_2 + \text{KOH} + \text{NaOH}$
19	$\text{AsH}_3 + \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{Ag} + \text{HNO}_3$
20	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOK} + \text{MnO}_2 + \text{KOH}$
21	$\text{NaIO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4$
22	$\text{Na}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S} + \text{MnO}_2 + \text{KOH} + \text{NaOH}$
23	$\text{KMnO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{NaNO}_3 + \text{KOH}$
24	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{KBrO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{KBr}$

10.3.8. До запропонованого варіанта окисно-відновної реакції, яка відбувається в лужному середовищі (табл. 10.9):

- підібрати коефіцієнти електронним методом;
- знайти молярну масу еквівалента окисника і відновника;
- вказати тип ОВР.

Таблиця 10.9 – Варіанти завдань

Варіант	Схеми окисно-відновних реакцій
1	$I_2 + NaOH \rightarrow NaIO + NaI + H_2O$
2	$KCrO_2 + PbO_2 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + K_2PbO_2 + H_2O$
3	$As_2O_3 + I_2 + KOH \rightarrow K_3AsO_4 + KI + H_2O$
4	$Bi_2O_3 + Cl_2 + KOH \rightarrow KCl + KBiO_3 + H_2O$
5	$Cl_2 + KI + NaOH \rightarrow NaCl + NaBiO_3 + H_2O$
6	$S + NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + Na_2S + H_2O$
7	$MnSO_4 + KClO_3 + KOH \rightarrow K_2MnO_4 + KCl + K_2SO_4 + H_2O$
8	$ClO_3 + S + NaOH \rightarrow NaClO_2 + Na_2SO_4 + H_2O$
9	$CrCl_3 + Br_2 + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + NaBr + NaCl + H_2O$
10	$KMnO_4 + NaOH + Na_2SO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + Na_2MnO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$
11	$Sb_2O_3 + Br_2 + KOH \rightarrow KSbO_3 + KBr + H_2O$
12	$CrBr_3 + H_2O_2 + KOH \rightarrow Na_2CrO_4 + H_2O$
13	$Cr_2(SO_4)_3 + H_2O_2 + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + H_2O$
14	$KMnO_4 + H_2O_2 + KOH \rightarrow K_2MnO_4 + H_2O$
15	$Mn(OH)_2 + Cl_2 + KOH \rightarrow MnO_2 + KCl + H_2O$
16	$Cl_2 + KOH \rightarrow KClO + KCl + H_2O$
17	$MnO_2 + FeCl_3 + KOH \rightarrow KMnO_4 + FeCl_2 + KCl + H_2O$
18	$KMnO_4 + Na_3AsO_3 + KOH \rightarrow Na_3AsO_4 + K_2MnO_4 + H_2O$
19	$FeSO_4 + NaClO + NaOH + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + NaCl + Na_2SO_4$
20	$I_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow Ba(IO_3)_2 + BaI_2 + H_2O$

10.3.9. Тестові завдання. Дайте варіант правильної відповіді (табл. 10.10)

Таблиця 10.10 – Варіанти завдань

Варіант	Завдання	Варіанти відповідей
1	2	3
1	Які з хімічних частинок можуть мати властивості безумовних окисників: а) $NaAsO_3$; б) MnO_2 ; в) $CoCl_2$; г) K_2MnO_4 ?	1) а 2) б 3) в 4) г

Продовження таблиці 10.10

1	2	3
2	В якій з хімічних сполук ступінь окиснення Мангану дорівнює +6: а) NaMnO_4 ; б) MnO_2 ; в) MnCl_2 ; г) K_2MnO_4 ?	1) а 2) б 3) в 4) г
3	Які з хімічних частинок можуть мати властивості безумовних відновників? а) NaAsO_3 ; б) MnO_2 ; в) HCl ; г) KMnO_4 ?	1) а 2) б 3) в 4) г
4	Які з хімічних частинок можуть мати властивості як окисників, так і відновників: а) K_2SO_4 ; б) KClO_3 ; в) Na_2O ; г) BaI_2 ?	1) а 2) б 3) в 4) г
5	Ступінь окиснення Хлору в іоні ClO^- дорівнює: а) -1; б) 0; в) +3; г) +1?	1) а 2) б 3) в 4) г
6	Відновником в реакції ОВР є: $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$ а) H_2S ; б) O_2 ; в) H_2O ; г) S ?	1) а 2) б 3) в 4) г
7	Найбільш окиснену форму Нітроген має у сполуці: а) NO_2 ; б) N_2 ; в) NH_3 ; г) N_2O_5 ?	1) а 2) б 3) в 4) г

Продовження таблиці 10.10

1	2	3
8	Окисником в ОВР є: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ а) H_2O_2 ; б) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; в) H_2O ; г) Na_2CrO_4 ?	1) а 2) б 3) в 4) г
9	Який тип окисно-відновної реакції: $3\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ а) міжмолекулярна; б) диспропорціонування; в) внутрішньомолекулярна?	1) а 2) б 3) в
10	Найбільш відновлену форму Сульфур має у сполуці: а) H_2SO_3 ; б) Na_2SO_4 ; в) H_2S ; г) S ?	1) а 2) б 3) в 4) г
11	Який тип окисно-відновної реакції: $\text{I}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{IO}_3)_2 + \text{BaI}_2 + \text{H}_2\text{O}$ а) міжмолекулярна; б) диспропорціонування; в) внутрішньомолекулярна?	1) а 2) б 3) в
12	Відновником в окисно-відновній реакції $\text{SO}_2 + \text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Se} + \text{H}_2\text{SO}_4$ є: а) SO_2 ; б) SeO_2 ; в) H_2O ; г) Se ?	1) а 2) б 3) в 4) г
13	Метали є безумовними відновниками у таких ступенях окиснення: а) min; б) max; в) 0; г) подвійних?	1) а 2) б 3) в 4) г

Продовження таблиці 10.10

1	2	3
14	Який тип окисно-відновної реакції: $\text{NaIO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4$ а) міжмолекулярна; б) диспропорціонування; в) внутрішньомолекулярна?	1) а 2) б 3) в
15	Які з хімічних частинок можуть мати властивості безумовних окисників: а) NaSbO_3 ; б) K_2MnO_4 ; в) CrCl_3 ; г) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$?	1) а 2) б 3) в 4) г
16	Визначити коефіцієнт перед H_2O в реакції $\text{Al} + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$: а) 2; б) 3; в) 6; г) 1?	1) а 2) б 3) в 4) г
17	Який тип окисно-відновної реакції $\text{SO}_2 + \text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Se} + \text{H}_2\text{SO}_4$: а) міжмолекулярна; б) диспропорціонування; в) внутрішньомолекулярна?	1) а 2) б 3) в
18	Які з хімічних частинок можуть мати властивості безумовних окисників: а) NaAsO_3 ; б) K_2MnO_4 ; в) MnO_2 ; г) SO_2 ?	1) а 2) б 3) в 4) г
19	Значення електродного потенціалу визначається за допомогою рівняння: а) Нернста; б) Гіббса; в) Освальда; г) Арреніуса?	1) а 2) б 3) в 4) г

Закінчення таблиці 10.10

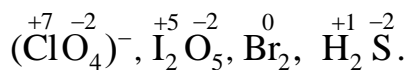
1	2	3
20	Фактор еквівалентності для Фосфору в реакції $P + HIO_3 = H_2O \rightarrow H_3PO_4 + HI$ дорівнює: а) 1/2; б) 1/5; в) 1/3;	1) а 2) б 3) в
21	Який тип окисно-відновної реакції: $Al + KNO_3 + H_2O \rightarrow NO + K[Al(OH)_4]$: а) міжмолекулярна; б) диспропорціонування; в) внутрішньомолекулярна?	1) а 2) б 3) в
22	Неметали є безумовними відновниками у таких ступенях окиснення: а) min; б) max; в) 0; г) подвійних?	1) а 2) б 3) в 4) г
23	Ступінь окиснення Хлору в іоні ClO^- дорівнює: а) -1; б) 0; в) +3; г) +1?	1) а 2) б 3) в 4) г
24	Який тип окисно-відновної реакції: $I_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow Ba(IO_3)_2 + BaI_2 + H_2O$ а) міжмолекулярна; б) диспропорціонування; в) внутрішньомолекулярна?	1) а 2) б 3) в

10.4. Розв'язання типових задач

Приклад 1. Визначити ступінь окиснення елементів у їх сполуках. Які з хімічних частинок можуть мати властивості безумовних окисників; безумовних відновників; як окисників, так і відновників ClO_4^- , I_2O_5 , Br_2 , H_2S ?

Розв'язання.

1. Визначаємо ступінь окиснення елементів у їх сполуках.



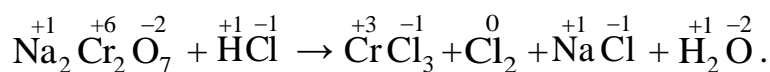
2. Встановлюємо, виходячи з положення елементів у періодичній системі, вищий та найнижчий або подвійний ступені окиснення. $\overset{+7}{\text{Cl}}$ – вищий; $\overset{+5}{\text{I}}$ – подвійний; $\overset{0}{\text{Br}_2}$ – подвійний; $\overset{-2}{\text{S}}$ – найнижчий. Отже, ClO_4^- – тільки окисник; I_2O_5 і Br_2 – і окисник, і відновник; H_2S – відновник.

Приклад 2. Підібрати коефіцієнти електронним або електронно-іонним методом.

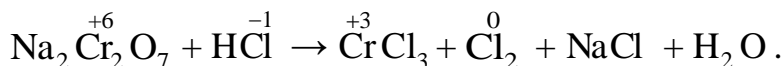
Розв'язання. Спочатку записуємо формули вихідних і кінцевих речовин реакції:



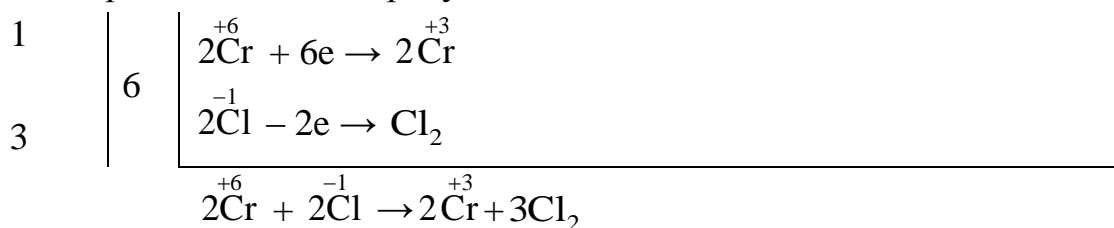
Обчислюємо ступені окиснення атомів усіх елементів, які беруть участь у реакції:



Визначаємо атоми елементів, які змінили, ступені окиснення:



Складаємо електронні рівняння для окисника та відновника згідно з законами збереження маси і заряду:



Знайдені коефіцієнти підставляємо в рівняння:



Далі порівнюємо кількість іонів металів (катіонів), які не змінювали ступінь окиснення (Na^+ у даному прикладі):



Потім порівнюємо кількість іонів неметалів (звичайно входять до складу аніонів та простих речовин), які змінювали і не змінювали ступінь окиснення. В даному прикладі це атоми хлору:

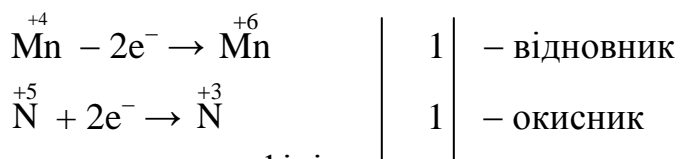
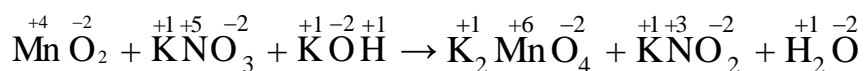


Обчислюємо кількість атомів Гідрогену і для перевірки, чи правильно складене рівняння, підраховуємо число атомів Оксигену:

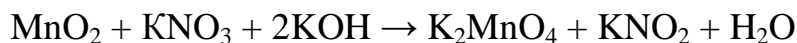


Приклад 3. Які коефіцієнти потрібно проставити при кожному учаснику реакції: $\text{MnO}_2 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$? Який з цих учасників виконує функцію: а) відновника; б) окисника; в) солеутворювача?

Розв'язання. Обчислюємо ступені окиснення атомів усіх елементів, які беруть участь у реакції:



Розставляємо коефіцієнти:

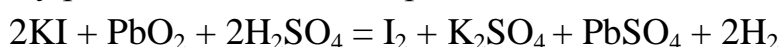


Оскільки MnO_2 – відновник, KNO_3 – окисник, то KOH виконує роль солеутворювача (K_2MnO_4 – калій манганат і KNO_2 – калій нітрит).

Приклад 4. З'ясувати, в якому напрямку буде перебігати реакція між плюмбум(IV) оксид та калій йодидом у кислому середовищі за стандартних умов?

Розв'язання.

$E^0(\text{I}_2/2\text{I}^-) = +0,54 \text{ В}$; $E^0(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{+2}) = +1,68 \text{ В}$. Як бачимо, відновником є іони I^- , а окисником – PbO_2 , тому що потенціал першого менше, ніж потенціал другого. ЕРС цієї реакції має позитивне значення ($\Delta E^0 = 1,68 - 0,54 = +1,14 \text{ В}$), тому рівняння відповідної реакції таке:



Реакція за стандартних умов перебігає у сторону прямої реакції.

11. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ СИСТЕМИ І ПРОЦЕСИ

Поняття про електродні потенціали. Стандартний водневий електрод і воднева шкала потенціалів. Гальванічні елементи. Електрорушійна сила гальванічного елемента. Електроліз. Послідовність електродних процесів. Закони Фарадея.

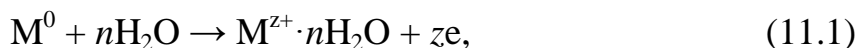
11.1. Теоретичні положення

Електродний потенціал

Електрохімічними називають гетерогенні окисно-відновні процеси, які перебігають на межі поділу двох фаз: електрод / електроліт та завжди супроводжуються не тільки зміною ступеня окиснення елементів, а й перетворенням різних видів енергії. Останній факт відрізняє електрохімічні реакції від гомо- та гетерогенних окисно-відновних.

Електродом називають систему, що складається з металу або іншого електронного провідника (провідника I роду) у контакті з розчином (розплавом) електроліту (іонного провідника або провідника II роду). Алгебричну суму стрибків потенціалів (роботу з перенесення електрона) у кожній з фаз та на межі поділу називають *електродним потенціалом*.

Оскільки в кристалічній ґратці металу і розчині електроліту містяться заряджені частинки, то через межу поділу фаз відбувається перенесення заряду та речовини до встановлення рівноваги. Наприклад, при зануренні металу М у водний розчин електроліту, що містить катіони цього металу M^{z+} , перебігатиме зворотний процес за участі молекул води, які сприяють утворенню гідратованих катіонів:



де z — кількість електронів.

Заряди контактуючих фаз набувають протилежних значень, і на поверхні поділу фаз виникає *подвійний електричний шар* (ПЕШ), подібний до електричного конденсатора товщиною δ , порівняною з розмірами молекул. У найпростішому випадку ПЕШ (рис. 11.1, а) можна розглядати як дві па-

паралельні площини зарядів на відстані δ , одна з яких збігається з межею метал / електроліт, а інша – з центрами зарядів частинок у розчині. Таку будову ПЕШ називають конденсованою, його товщина приблизно відповідає атомному радіусу іонів $\delta \sim R_i$, а локалізований в її межах стрибок електричного потенціалу має лінійний характер розподілу (рис. 11.1, б).

Утворення ПЕШ супроводжується також певною орієнтацією адсорбованих на фазовій межі полярних молекул, наприклад, води. На поверхні благородних металів (Pt, Pd, Au) або графіту, не схильних через їх високу енергію іонізації до іонізації, ПЕШ може виникати внаслідок вибіркової адсорбції молекул, атомів або іонів, які містить електроліт. У такому випадку електрод є інертним і виконує роль тільки переносника електронів, наприклад, у системах $2H^+ / H_2$, $Cr_2O_7^{2-}$. У реальних умовах виникнення ПЕШ відбувається, як правило, одночасно за кількома паралельними схемами.

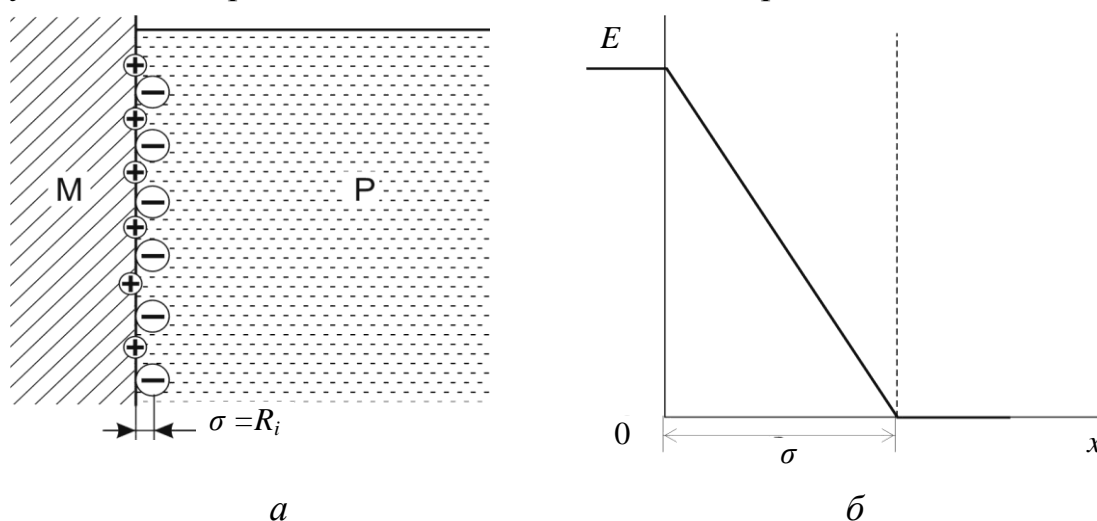
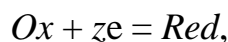


Рисунок 11.1 – Структура конденсованого подвійного електричного шару (а) та розподіл потенціалу за його товщиною (б)

Здатність до іонізації і окиснення у різних металів виражена неоднаково. Так, для активних металів (Mg, Zn, Cr) процес переходу катіонів у розчин є більш імовірним, тому їх електродний потенціал негативніший, ніж у менш активних (Cu, Ag, Hg). Таким чином, електродний потенціал є однією з фундаментальних характеристик електродів, яка значною мірою зумовлює напрямок і швидкість реакцій, що перебігають на їх поверхні. Величина електродного потенціалу віддзеркалює окисно-відновні властивості компо-

ментів системи метал / електроліт: з підвищенням електродного потенціалу посилюється окисна здатність речовин, а із зниженням – відновна.

Для будь-якої рівноважної окисно-відновної реакції, що відбувається на електроді



де Ox – окиснена; Red – відновлена форма речовини, існує певне значення електродного потенціалу, що відповідає стандартним умовам (тиск $P = 101,325$ кПа, $T = 298$ К, активність іонів у розчині $a = 1$ моль/дм³). Такий потенціал називають *стандартним електродним потенціалом* (E^0).

В умовах, що відрізняються від стандартних, значення рівноважного електродного потенціалу, визначають за рівнянням Нернста:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{2,303RT}{zF} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \quad (11.2)$$

де z – кількість електронів, що приймають участь у реакції; R – універсальна газова стала; T – термодинамічна температура; F – число Фарадея; a_{Ox} – активність окисненої форми речовини; a_{Red} – активність відновленої форми речовини.

Абсолютне значення електродного потенціалу визначити неможливо, тому його вимірюють відносно електрода порівняння, тобто такого електрода, який має стале значення потенціалу ($E_{пр}$). Для визначення потенціалу електрода (E_x) складають електричне коло (рис. 11.2), що містить досліджуваний електрод, електрод порівняння, електролітичний ключ, потенціометр (вольтметр), та вимірюють різницю потенціалів ΔE , з використанням якої розраховують E_x :

$$E_x = E_{пр} \pm \Delta E, \quad (11.3)$$

де знак «+» відповідає випадкам, коли електрод порівняння має потенціал більш негативний, ніж у досліджуваного електрода, а знак «-» означає, що потенціал електрода порівняння більш позитивний, ніж у досліджуваного.

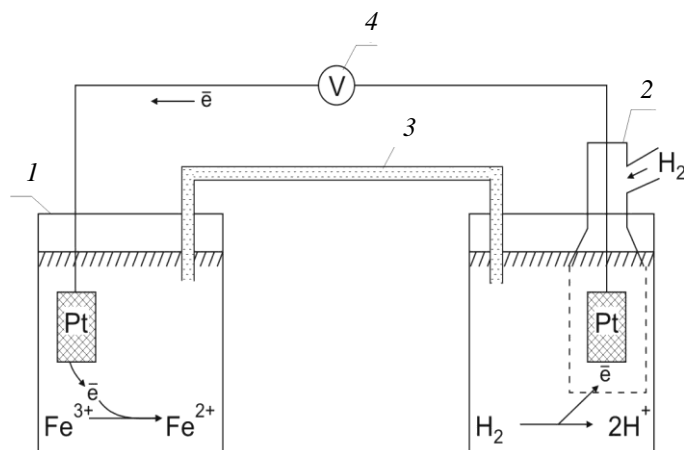
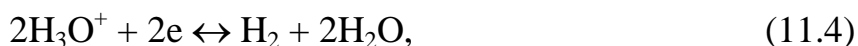


Рисунок 11.2 – Схема для вимірювання електродного потенціалу:

1 – досліджуваний електрод; 2 – електрод порівняння;

3 – електролітичний ключ; 4 – вольтметр

Найпоширенішими електродами порівняння є водневий, аргентум-хлоридний, каломельний. В основі роботи *водневого електрода* (рис. 11.3) лежить рівноважна реакція



яка перебігає на поверхні платинового електрода, зануреного у розчин кислоти, через який пропускають газоподібний Водень. Такий електрод можна надати схемою $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{H}^+$, і у випадку, коли реакція перебігає за стандартних умов ($a_{\text{H}^+} = 1$ моль/л, $P = 101,325$ кПа, $T = 298$ К), вважають, що його потенціал дорівнює нулю ($E_{\text{H}^+|\text{H}_2}^0 = 0$), тому цю величину застосовують як основу для побудови так званої умовної або водневої шкали потенціалів.

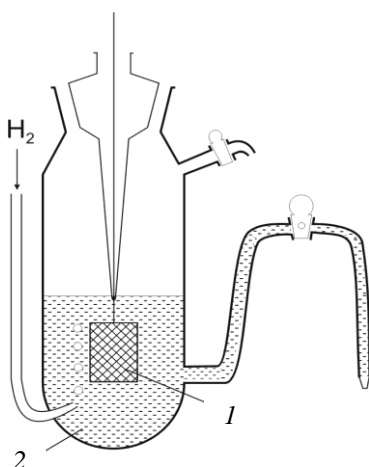


Рисунок 11.3 – Схема водневого електрода $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{H}^+$:

1 – пластина з платинової платини; 2 – розчин сульфатної кислоти

Для водневого електрода рівняння Нернста має вигляд

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + 0,059 \lg a_{\text{H}^+} - 0,0295 \lg p_{\text{H}_2}. \quad (11.5)$$

З урахуванням $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,0 \text{ В}$ та за умов, що $P(\text{H}_2) = 1$, отримаємо

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{pH}. \quad (11.6)$$

Таким чином, залежно від кислотності розчину рівноважний потенціал водневого електрода становитиме:

$$\text{pH} = 0 \quad E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,00 \text{ В};$$

$$\text{pH} = 7 \quad E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = -0,42 \text{ В};$$

$$\text{pH} = 14 \quad E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = -0,84 \text{ В}.$$

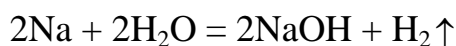
Для металевого електрода, зануреного у розчин однойменних іонів ($\text{M}^{z+}|\text{M}$), на поверхні якого перебігає оборотна реакція (11.1), рівноважний потенціал (11.2) при об'єднанні фізичних сталих та з урахуванням $a_{\text{M}} = 1$ (оскільки ця речовина знаходиться у стандартному стані) для $T = 298 \text{ К}$ розраховують за рівнянням

$$E_{\text{M}^{z+}/\text{M}} = E_{\text{M}^{z+}/\text{M}}^0 + \frac{0,059}{z} \lg a_{\text{M}^{z+}}. \quad (11.7)$$

При цьому для досить розведених розчинів у першому наближенні розрахунки $E_{\text{M}^{z+}/\text{M}}$ проводять з використанням концентрації катіонів $c_{\text{M}^{z+}}$ замість їх активності $a_{\text{M}^{z+}}$.

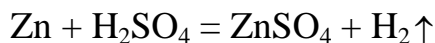
Метали розташовують за зростанням стандартних електродних потенціалів у ряд (скорочено РСЕП), який відображає зменшення їх хімічної активності. З аналізу РСЕП можна зробити принаймні такі важливі практичні висновки:

1. Метали, стандартний потенціал яких негативніший за $-0,413 \text{ В}$, термодинамічно здатні відновлювати Гідроген з води, наприклад:

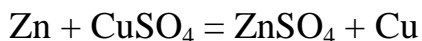


Причому метали, що розташовані в РСЕП за магнієм, за звичайних умов з водою не взаємодіють, оскільки вкриті нерозчинними плівками оксидів або гідроксидів.

2. Метали, що мають негативне значення стандартних електродних потенціалів, відновлюють Гідроген з кислот-неокисників (хлоридна, фосфатна, сульфатна розведена та ін.):



3. Для металів, розташованих у РСЕП після магнію, характерна закономірність: більш активний метал відновлює менш активний з розчину його солі, наприклад:



Електрохімічні системи

Електрохімічна система – це коло, що складається з послідовно з'єднаних провідників першого і другого роду, в якому відбувається перетворення хімічної і електричної форм енергії. Таким чином, будь-яка електрохімічна система складається з трьох основних частин:

- електроліту, що містить речовини – учасники окисно-відновних реакцій, та забезпечує перебіг електричного струму за рахунок потоку іонів;
- електродів, що контактують з електролітом та забезпечують обмін електронами з учасниками реакцій, а також передачу електронів у зовнішнє коло;
- металевого провідника (зовнішнього кола), що поєднує електроди та забезпечує перебіг струму між ними.

В електрохімічній системі проходження електричного струму пов'язане не тільки з хімічними перетвореннями, а й зі зміною її електричних характеристик, насамперед електродних потенціалів порівняно з вихідними їх значеннями за відсутності струму. При цьому принципово розрізняють два типи електрохімічних систем. Системи, в яких унаслідок самочинного перебігу електрохімічних реакцій при замиканні зовнішнього кола виникає електричний струм, мають назву *гальванічний елемент*, або акумулятор, реалізуються вони у *хімічних джерелах струму* (ХДС). Такі ж мікро- або макросистеми виникають на поверхні металів у процесі їх корозії. Іншим типом є системи, в яких під впливом електричного струму від зовнішнього джерела на електродах перебігають окисно-відновні реакції, що не є самочинними за стандартних умов. Такі системи називають *електролізерами* (електрохімічними реакторами), або *гальванічними ваннами*, застосовують їх для нанесення гальванічних покриттів, виробництва різноманіт-

них неорганічних та органічних речовин. Розглянемо роботу таких систем докладніше.

Хімічні джерела струму

Для виникнення електричного струму внаслідок перебігу окисно-відновної реакції необхідним є:

- просторове відокремлення реакцій окиснення та відновлення;
- наявність межі поділу фаз «електронний провідник / іонний провідник».

ХДС складається з двох напівелементів (рис. 11.4, а), у кожному з яких перебігає напівреакція окиснення або відновлення (*електродна реакція*). Електрод, на якому відбувається окиснення, називають *анодом*, а електрод, на якому має місце відновлення, – *катодом*:

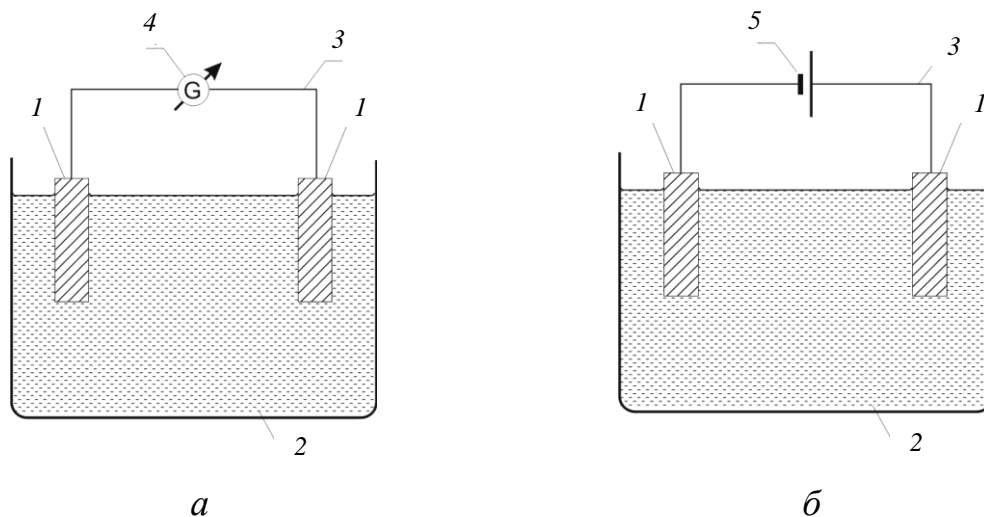
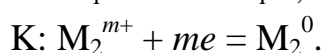
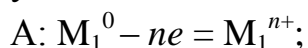


Рисунок 11.4 – Принципова схема електрохімічної системи:

а – хімічне джерело струму; б – електрохімічний реактор;

1 – електрод; 2 – електроліт; 3 – зовнішнє коло;

4 – гальванометр; 5 – джерело постійного струму

Відомо, що для самочинного перебігу реакцій зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу (ΔG) є величиною негативною, яка пов'язана з різницею потенціалів (ΔE) анода (E_a) та катода (E_k) співвідношеннями:

$$\Delta G = -zF\Delta E; \quad (11.8)$$

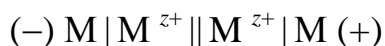
$$\Delta E = E_k - E_a, \quad (11.9)$$

тобто ΔE завжди є величиною позитивною, а потенціал катода завжди перевищує потенціал анода ($E_k > E_a$). Отже, причиною виникнення та перебігу електричного струму в ХДС є різниця рівноважних електродних потенціалів, яку називають *електрорушійною силою* (ЕРС). Вона є основною кількісною характеристикою роботи ХДС. У загальному випадку схему ХДС подають як



де одна вертикальна риска відбиває межу поділу фаз «електронний провідник / іонний провідник», а дві вертикальні – межу між електролітами. Оскільки анод має менше значення потенціалу, він є негативним полюсом ХДС, а катод – позитивним.

Якщо два електроди, виготовлені з одного металу, занурити в розчин, що містить катіони цього металу різної концентрації, то утвориться *концентраційний гальванічний елемент*. Електрод, що занурений у розведений розчин (c_1), згідно з рівнянням Нернста має негативніший потенціал (E_1), а електрод у концентрованому розчині (c_2) – позитивніший (E_2), отже, схема концентраційного гальванічного елемента така:



$$c_1 < c_2.$$

Електрорушійна сила такого елемента (без урахування дифузійного потенціалу) визначається тільки концентрацією (або активністю) іонів металу в розчинах:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{0,059}{z} \lg \frac{c_2}{c_1}. \quad (11.10)$$

У процесі роботи ХДС відбувається зсув потенціалів електродів від їх початкових значень. Це явище носить назву *електродної поляризації*. Однією з причин відмінності між оборотною ЕРС і робочою напругою у такій системі є витрати енергії на подолання електричного опору електроліту та електродів усередині самого елемента. Таку складову загального балансу напруги називають *омічною складовою* $E_{ом}$. Серед інших чинників, що викликають поляризацію електродів, – необхідність подолання потенціального бар'єра для переносу заряду, руйнування (або будування) кристалічних ґраток окремих фаз, усунення гальмувань на шляху дифузійного переносу *електродноактивних* речовин або продуктів реакції. Якщо при-

чиною поляризації є сповільнена дифузія іонів у приелектродний простір або з нього, то таку поляризацію називають *дифузійною*, або *концентраційною*. Інколи сповільненою стадією може бути електронний перехід на межі поділу «метал – електроліт» (*активаційна поляризація*). Внаслідок поляризації потенціал анода стає більш позитивним, а катода – негативним. Таким чином, розрядна напруга на ХДС при його роботі (U) завжди менша за ЕРС (рис. 11.5, а).

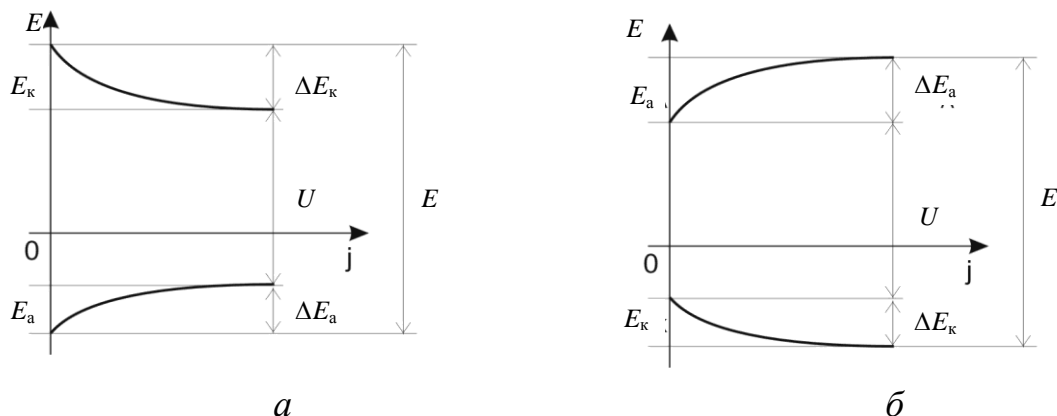
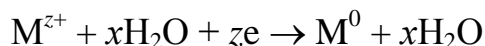


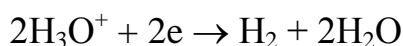
Рисунок 11.5 – Схема поляризації електродів електрохімічної системи:
а – хімічного джерела струму; б – електрохімічного реактора

Електрохімічні реактори

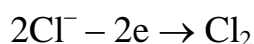
В електрохімічних системах другого типу відбуваються процеси електролізу. На електродах перебігають реакції перетворення речовин, що супроводжуються переносом заряду через міжфазову межу «електрод / електроліт». Доволі часто одночасно перебігають декілька реакцій, які в такому випадку називають *суміщеними* (вони реалізуються на одній і тій же поверхні), або *парціальними* (оскільки електричний струм розподіляється між цими окремими реакціями). Наприклад, паралельно з відновленням деяких металів з водних розчинів



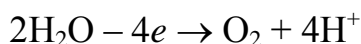
відновлюються гідроген-іони:



а при виділенні з водних розчинів Хлору:



на аноді одночасно виділяється і Кисень:



Парціальні електрохімічні реакції перебігають паралельно, незалежно одна від одної, і, звичайно, є або катодними, або анодними. На відміну від них сполучені електродні реакції є складовими одного процесу, реалізуються тільки разом і одночасно, а в сукупності складають загальну реакцію електрохімічної системи, наприклад, анодна і катодна реакції електролізу, окиснення металу і відновлення окисника при електрохімічній корозії.

Оскільки процеси електролізу не є самочинними і потребують витрат енергії, то катод підключають до негативного, а анод – до позитивного полюсу джерела постійного струму (рис. 11.4, б). У гальванічних ваннах (електролізерах), як і у ХДС, перебіг процесів також ускладнюється необхідністю подолання енергетичних перешкод на шляху реакцій – підведення реакційноактивних компонентів до електродів, формування нової фази, ініціювання хімічних та/або електрохімічних перетворень, подолання омичного падіння напруги у провідниках. Внаслідок цих причин електроди поляризуються, але на відміну від ХДС, їх поляризація призводить до зростання загальної напруги на електролізері (рис. 11.5, б).

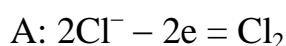
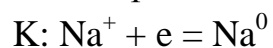
Якщо у реакціях беруть участь частинки, що зменшують гальмування процесів та сприяють їх прискоренню, то це призводить і до зменшення електродної поляризації. Речовини, що здатні зменшувати електродний потенціал, називають *деполяризаторами*, а процес, який зумовлює це зменшення, – *деполяризацією*.

Технічний електроліз

Електродні реакції при електролізі перебігають за принципами:

- на катоді в першу чергу відновлюються частинки з більш позитивним потенціалом (див. табл. додатків);
- на аноді в першу чергу відбувається окиснення речовин з найменшим значенням потенціалу (див. табл. додатків);
- якщо окисно-відновні потенціали парціальних реакцій мають близькі значення, то вони відбуваються одночасно (паралельно).

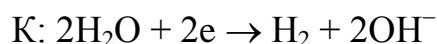
Розрізняють електроліз розплавів та розчинів електролітів. У розплаві натрій хлориду на електродах відбуваються такі реакції:



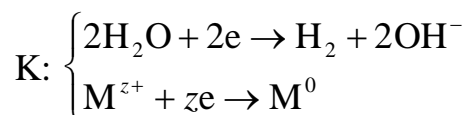
Електроліз водних розчинів перебігає дещо складніше, бо в електронних реакціях можуть брати участь і молекули води.

Природа катодних реакцій обумовлена складом електроліту і відповідає таким правилам:

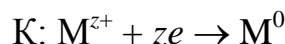
1. У розчинах, що містять катіони металів, які розташовані в ряду стандартних електродних потенціалів – від Літію до Мангану (за виключенням останнього), на катоді відновлюється гідроген-іон з молекул води за схемою:



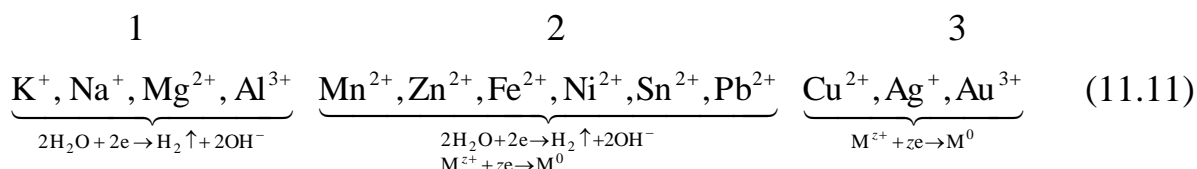
2. У розчинах, що містять катіони металів, які розташовані в ряду стандартних електродних потенціалів – від Мангану до Гідрогену, на катоді одночасно перебігають реакції:



3. У розчинах, що містять катіони металів, які розташовані в ряду стандартних електродних потенціалів після гідрогену, на катоді відновлюються тільки катіони металу:



У загальному вигляді наведені вище закономірності можна подати схемою

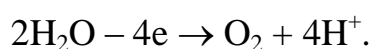


Анодні процеси при електролізі можуть відбуватися на інертних (нерозчинних) або активних (розчинних) анодах, причому електроліз розчинів, що містять катіони 1 групи в (11.11), здійснюють тільки на інертних анодах, а 2 та 3 груп – із застосуванням як інертних, так і активних анодів. В останньому випадку аноди звичайно виготовляють з металу, катіони якого відновлюються на катоді. При електролізі анод (метал) окиснюється (розчиняється) і утворені катіони переміщуються до катода, де і відновлюються. Розчинні аноди використовують при нанесенні металевих покриттів, у технологічних процесах очищення (рафінування) металів та ви-

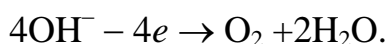
готовляють з металів, які розташовані в ряду стандартних електродних потенціалів – від Цинку до Золота.

Інертні аноди не беруть участі в електрохімічних реакціях і є хімічно стійкими до дії розчину електроліту та продуктів електролізу. На таких електродах залежно від аніонного складу середовища, можуть мати місце реакції, що наведені нижче.

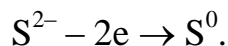
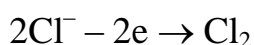
- За присутності аніонів оксигеновмісних кислот з максимальним ступенем окиснення центрального атома (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} та ін.) окиснюється Оксиген з молекул води:



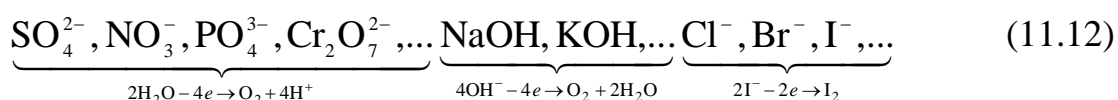
- При наявності в електроліті гідроксид-іону (OH^-) перебігає реакція



- Якщо в розчині присутні аніони кислот, що не містять Оксиген (S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^- , за виключенням F^-), або оксигеновмісних з проміжним ступенем окиснення центрального атома (SO_3^{2-} , NO_2^-), то відбувається окиснення цих аніонів:



Таким чином, для визначення природи анодної реакції, що відбувається на інертному аноді, слід користуватися рядом розряду аніонів:

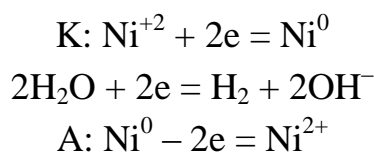


Інертні аноди виготовляють з графіту, золота, платини, свинцю, нержавіючої сталі та металів, що не розчиняються у даному електроліті. Слід відзначити, що графіт, золото, платина є термодинамічно стійкими у водних розчинах, а на поверхні свинцю, сталі при анодній поляризації можуть утворюватися оксидні плівки, які роблять їх інертними до електроліту. Інертні аноди використовують для електролізу розчинів кислот, лугів, солей активних металів, розташованих у ряду стандартних електродних потенціалів до алюмінію (включно), тому що електроди, виготовлені з цих металів, будуть хімічно руйнуватися у розчинах електролітів. Електроліз з нерозчинними анодами застосовують в техніці для отримання деяких чис-

тих газів (H_2 , O_2 , Cl_2), неорганічних (NaOH , H_2O_2 , NaClO) та органічних (поліанілін, фульвален) речовин.

Сукупність реакцій, що перебігають на електродах, називають *схемою електролізу*.

Основним компонентом електроліту для нанесення покриття металом є сіль, що містить катіони цього металу. Наприклад, для нікелювання використовують електроліт на основі нікель сульфату і аноди, що виготовлені з Нікелю. Під час нікелювання перебігають реакції, які можна подати схемою:



Виділення Водню водночас з осадженням Нікелю призводить до погіршення якості покриття.

Матеріальний баланс електрохімічних процесів розраховують на підставі законів Фарадея:

1. Маса речовини, що виділяється на електродах під час електролізу, пропорційна кількості електрики, яка проходить через розчин, і не залежить від інших чинників. Маса речовини, яка виділяється при проходженні 1 Кл електрики, дорівнює молярній масі електрохімічного еквіваленту.

2. Однакові кількості електрики виділяють на електродах під час електролізу маси різних речовин, які пропорційні молярним масам їх еквівалентів.

Для того щоб виділити на електроді 1 моль речовини еквіваленту, треба витратити 96487 Кл електрики. Цю кількість електрики називають числом Фарадея.

Математичним виразом законів Фарадея є рівняння

$$m = \frac{QM(f_{\text{екв}}(X))}{F}, \quad (11.13)$$

де m – маса окисненої або відновленої речовини, г; $M(f_{\text{екв}}(X))$ – молярна маса еквівалента речовини X , г/моль; Q – кількість електрики, Кл; F – число Фарадея.

Як відомо, кількість електрики визначають за рівнянням

$$Q = It,$$

де I – сила струму, А; t – час електролізу, с.

Молярна маса еквівалента окисника (відновника) розраховується за таким рівнянням:

$$M(f_{\text{екв}}(X)) = M_r/z,$$

де M_r – молярна маса окисника або відновника; z – кількість електронів, що беруть участь у реакції окиснення або відновлення.

Якщо на електроді перебігає декілька паралельних (парціальних) реакцій, то загальна кількість електрики нерівномірно розподіляється між ними. Частку загальної кількості електрики, що витрачається на одну з паралельних реакцій, називають *виходом за струмом* (Вс) даної реакції, яка має розмірність у % або частках одиниці. Таким чином, на практиці використовують співвідношення

$$m = \frac{QM(f_{\text{екв}}(X))}{F} \text{Вс.} \quad (11.14)$$

Об'єм газоподібних речовин, що виділяються на електродах, розраховують як

$$V = \frac{V_m Q}{zF} \text{Вс,} \quad (11.15)$$

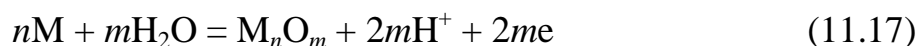
де V – об'єм газу, л; V_m – молярний об'єм газу, $V_m = 22,4$ л/моль (н. у.).

З використанням законів Фарадея визначають параметри процесу електролізу: час (t), густину струму (j) та товщину покриття (δ), яку розраховують за рівнянням

$$\delta = \frac{Ajt}{zF\rho} \text{Вс,} \quad (11.16)$$

де ρ – густина металу.

Особливістю анодної поведінки таких металів, як Al, Ta, Nb, Zr, V, Ga, що мають негативне значення потенціалів утворення оксидів, є відсутність області їх анодного розчинення. При анодній поляризації на поверхні цих металів формується плівка фазового оксиду:



Реакцію (11.17) з єдиним процесом на аноді майже до напруги 100 В, називають *електрохімічним анодуванням металів*.

11.2. Запитання для самоконтролю

1. Які ознаки притаманні електрохімічній системі?
2. Які треба здійснити дії, щоб звичайну окисно-відновну реакцію зробити електрохімічною?
3. Чому лужні та лужно-земельні метали не використовують як електроди при електролізі водних розчинів?
4. Як змінюються маси анода і катода при розряді хімічного джерела струму? Чим визначається ресурс ХДС?
5. Які спільні ознаки та відміни притаманні електродам, що застосовують як катоди у ХДС та при електролізі?
6. Яку характеристику металу беруть до уваги при формуванні з нього електрода для ХДС?
7. Які метали треба взяти як електроди для створення ХДС з максимальною електрорушійною силою?
8. Чому покриття металами, що розташовані в ряду стандартних електродних потенціалів до Гідрогену, мають пори? Який процес викликає це явище?
9. У чому полягає різниця між анодними процесами, що перебігають на поверхні електродів з Платини та Плюмбуму?
10. Відомо, що Алюміній є хімічно стійким у нейтральному середовищі. Чому захисні покриття Алюмінієм не наносять електрохімічним способом з водних розчинів? Які процеси перебігають на електродах при електролізі розчину алюмінію хлориду?
11. Покриття якими металами, що нанесені електрохімічним способом, не мають пор? Чому?
12. Якою є послідовність виділення продуктів відновлення на катоді при електролізі водного розчину з $\text{pH} = 3$, що містить солі Купруму, Цинку та Алюмінію з молярною концентрацією 1 моль/л? Відповідь аргументувати та наведіть схеми катодних реакцій.

11.3. Індивідуальні завдання за темою: «Електрохімічні системи і процеси »

11.3.1. Використовуючи дані табл. 11.1 (графи 2–3), скласти схеми двох гальванічних елементів (ГЕ), в одному з яких електрод, зазначений у запропонованому варіанті, виконував би роль анода, в іншому – катода, та довести, що ці елементи будуть працювати. Указати напрям руху частинок (яких?) у зовнішньому ланцюгу.

Скласти рівняння окисно-відновних процесів, що відбуваються на електродах, та сумарні рівняння ОВР, які мають місце при роботі обраних гальванічних елементів.

Для одного з гальванічних елементів (за вибором) виконайте такі завдання:

1. Визначити: а) стандартну ЕРС (E^0); б) зміну енергії Гіббса (ΔG^0) елемента; в) ЕРС (E), яка виникає при використанні розчину електроліту, зазначеної в графі 4 концентрації.

2. Визначити концентраційну поляризацію електродів обраного елемента, використовуючи дані граф 3, 4, а також зміну ЕРС гальванічного елемента внаслідок концентраційної поляризації вказаного електрода.

3. Визначити зміну маси кожного електрода в процесі роботи обраного Вами гальванічного елемента, використовуючи дані граф 5, 6 (табл. 11.1).

Таблиця 11.1 – Варіанти завдань

Варі- ант	Електрод гальванічного елемента	Концентрація розчину електроліту, моль/л		Трива- лість роботи ГЕ, год	Сила струму I, А	Зміна маси електрода, г
		Початкова	Кінцева			
1	2	3	4	5	6	7
1	Be ⁺² /Be	10 ⁻³	10 ⁻⁶	3,6	0,10	?
2	Al ⁺³ /Al	10 ⁻²	10 ⁻³	9,0	0,13	?
3	Ti ⁺² /Ti	10 ⁻⁴	10 ⁻⁶	27,0	0,09	?
4	Mn ⁺² /Mn	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	1,5	0,14	?
5	Cr ⁺³ /Cr	10 ⁻⁵	10 ⁻⁸	15,0	0,08	?
6	Zn ⁺² /Zn	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	1,8	0,11	?

Продовження таблиці 11.1

1	2	3	4	5	6	7
7	Fe^{+2}/Fe	10^{-8}	10^{-10}	2,5	0,15	?
8	Cd^{+2}/Cd	10^{-4}	10^{-6}	10,0	0,12	?
9	Co^{+2}/Co	10^{-3}	10^{-6}	2,0	0,08	?
10	Ni^{+2}/Ni	10^{-6}	10^{-9}	12,0	0,14	?
11	Sn^{+2}/Sn	10^{-2}	10^{-5}	14,4	0,16	?
12	Pb^{+2}/Pb	10^{-1}	10^{-6}	72,0	0,12	?
13	Fe^{+3}/Fe	10^{-7}	10^{-8}	8,0	0,10	?
14	$2\text{H}^{+}/\text{H}_2$	10^{-5}	10^{-8}	16,2	0,17	?
15	Mg^{+2}/Mg	10^{-1}	10^{-5}	1,2	0,10	?
16	Ag^{+}/Ag	10^{-4}	10^{-5}	9,0	0,09	?
17	Cu^{+}/Cu	10^{-2}	10^{-4}	6,0	0,11	?
18	Hg^{+2}/Hg	10^{-8}	10^{-10}	15,0	0,07	?
19	Pd^{+2}/Pd	10^{-6}	10^{-9}	8,4	0,12	?
20	Pt^{+2}/Pt	10^{-3}	10^{-7}	2,5	0,16	?
21	Mo^{+3}/Mo	10^{-5}	10^{-9}	12,0	0,13	?
22	W^{+3}/W	10^{-7}	10^{-8}	9,8	0,11	?
23	Bi^{+3}/Bi	10^{-1}	10^{-4}	8,5	0,10	?
24	Cr^{+3}/Cr	10^{-4}	10^{-7}	10,8	0,12	?
25	Pt^{+2}/Pt	10^{-3}	10^{-1}	6,5	0,11	?

11.3.2. За даними табл. 11.2 розташувати метали у ранжований ряд за порядком виділення їх на катоді.

Таблиця 11.2 – Варіанти завдань

Варіант	Метали	Варіант	Метали
1	Zn, Cu, Fe	13	Ni, Ag, Pb
2	Cr, Mn, Ni	14	Sn, Pd, Fe
3	Co, Sn, Fe	15	Zn, Sn, Ni
4	Zn, Ag, Sn	16	Sn, Hg, Fe
5	Cu, Au, Pb	17	Co, Cu, Cd
6	Sn, Ni, Fe	18	Pb, Cd, Bi
7	Bi, Co, Ni	19	W, Cr, Ni
8	Pb, Cr, Fe	20	Pb, Cu, Pd
9	Mn, Co, Zn	21	Pb, Pt, Fe
10	Sn, Cd, Bi	22	Pb, Cd, Fe
11	Zn, Fe, Cd	23	W, Cu, Ni
12	Co, Cd, Ni	24	Mo, Co, Pd

11.3.3. Підібрати основний компонент електроліту та анод для нанесення покриття металом, скласти схему електролізу та визначити параметри, що відсутні у вашому варіанті табл. 11.3

Таблиця 11.3 – Варіанти завдань

Варіант	Метал покриття	Густина металу ρ , г/см ³	Товщина покриття δ , мкм	Густина струму j , А/дм ²	Час електролізу, хв	Вс, %
1	2	3	4	5	6	7
1	Ni	8,90	?	1,5	20	90
2	Cd	8,64	7	?	18	98
3	Sn	7,30	9	2,0	10	?
4	Fe	7,87	15	20,0	?	78
5	Cr	7,19	?	8,0	20	30
6	Cu	8,96	3	?	9	100
7	Zn	7,13	12	2,5	21	?
8	Ag	10,50	?	0,8	3	100
9	Au	19,40	1	?	10	100
10	Cd	8,64	6	1,8	?	95
11	Fe	7,87	?	25,0	15	78
12	Cr	7,19	3	6,0	10	?
13	Cu	8,96	5	1,0	?	100
14	Co	8,84	4	?	15	97
15	Zn	7,13	?	1,8	27	87
16	Sn	7,30	8	1,5	?	98
17	Ni	8,90	6	2,5	12	?
18	Ag	10,50	2	1,0	?	100
19	Cd	8,64	?	2,0	12	95
20	Zn	7,13	9	2,0	?	90
21	Fe	7,87	12	15,0	5	?
22	Mn	7,44	?	6,0	9	45
23	Pb	11,33	9	?	8	99
24	Ni	8,90	3	2,0	?	92
25	Sn	7,30	?	1,0	12	96

11.3.4. Підібрати електроди для отримання газу, скласти схему електролізу та визначити параметри, що відсутні у вашому варіанті (табл. 11.4).

Таблиця 11.4 – Варіанти завдань

Варіант	Газ	Об'єм газу, м ³	Електроліт	Сила струму, А	Час електролізу, год	Вс, %
1	2	3	4	5	6	7
1	O ₂	3,0	NaOH	5000	?	100
2	H ₂	4,1	Na ₂ SO ₄	2000	5,0	?
3	Cl ₂	?	NaCl	10000	2,0	90
4	O ₂	6,7	KNO ₃	?	8,0	100
5	H ₂	?	LiOH	3000	10,0	100
6	Cl ₂	7,0	BaCl ₂	8000	?	95
7	O ₂	?	?	9000	7,5	100
8	H ₂	8,8	?	?	3,5	100
9	Cl ₂	6,0	?	4000	4,0	?
10	H ₂	8,0	Na ₂ SO ₄	?	2	100
11	Cl ₂	10,0	KCl	5000	?	94
12	O ₂	?	MgSO ₄	3500	2,5	100
13	Cl ₂	5,2	CaCl ₂	7000	?	97
14	O ₂	12,4	?	?	4	100
15	H ₂	?	KOH	4200	5	100
16	O ₂	?	Rb ₂ SO ₄	1000	1,5	100
17	H ₂	7,3	?	?	3	100
18	Cl ₂	3,8	NaCl	2220	4	?
19	H ₂	1,5	LiOH	3600	?	100
20	Cl ₂	?	BaCl ₂	4100	2,8	94
21	O ₂	?	Ca(NO ₃) ₂	2700	6,5	100
22	Cl ₂	4,7	CsCl	?	3	93
23	O ₂	9,2	Ba(NO ₃) ₂	3300	?	100
24	H ₂	6,5	?	?	4,2	100
25	Cl ₂	8,7	NaCl	1000	?	90

11.4. Розв'язання типових задач

Приклад 1. Скласти схеми двох гальванічних елементів, в одному з яких Галій, виконував би роль анода, в іншому – катода, та довести, що ці гальванічні елементи будуть працювати. Указати напрям руху частинок (яких?) у зовнішньому ланцюгу.

Скласти рівняння окисно-відновних процесів, що відбуваються на електродах, та сумарні рівняння ОВР, які мають місце при роботі обраних гальванічних елементів.

Для одного з гальванічних елементів (за вибором) виконати такі завдання:

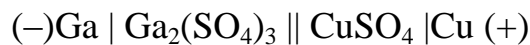
1. Визначити: а) стандартну ЕРС (E^0); б) зміну енергії Гіббса (ΔG^0) елемента; в) ЕРС (E), яка виникає при використанні розчину електроліту, якщо концентрації Галію 10^{-4} , а другого електроду – 10^{-3} .

2. Визначити концентраційну поляризацію електродів обраного елемента, а також зміну ЕРС гальванічного елемента внаслідок концентраційної поляризації вказаного електрода.

3. Визначити зміну маси кожного електрода в процесі роботи обраного вами гальванічного елемента.

Розв'язання.

Для складання гальванічного елемента, в якому б Галій був анодом, треба катодом вибрати метал, потенціал якого має більше значення, ніж потенціал галію, наприклад, Купрум ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ В}$). Схема такого гальванічного елемента (рис. 11.4, б):



Для складання гальванічного елемента, в якому б Галій був катодом, треба анодом вибрати метал, потенціал якого має менше значення, ніж потенціал Галію, наприклад, Берилій ($E_{\text{Be}^{2+}/\text{Be}} = -1,847 \text{ В}$).

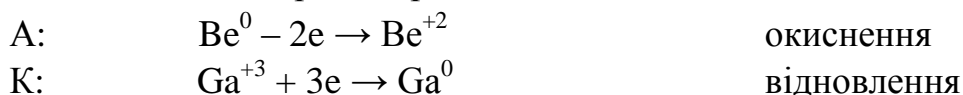
Схема такого гальванічного елемента (рис. 11.4, б):



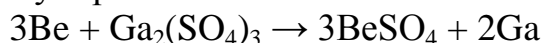
Як анод використовувати лужні або лужноземельні метали, які мають найменші значення електродних потенціалів, нераціонально, тому що вони через свою високу хімічну активність взаємодіятимуть з розчином електроліту.

Як видно з наведених схем, у першому випадку потік електронів у зовнішньому ланцюзі буде рухатися від галієвого електрода до мідного, у другому – від берилієвого до галієвого, тобто завжди від більш активного металу (анода) до менш активного (катода).

При замиканні зовнішнього ланцюга у берилієво-галієвому елементі відбуваються такі електродні процеси:

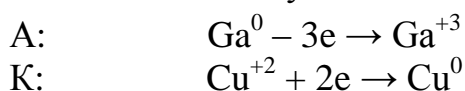


Сумарне ОВР

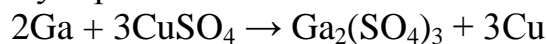


Загальна кількість електронів, які беруть участь у реакції, дорівнює 6.

У галієво-мідному елементі відбуваються такі електродні реакції:



Сумарне ОВР:



Таким чином, у процесі роботи гальванічного елемента атоми металу анода віддають свої електрони та у вигляді катіонів переходять у розчин (тобто анод розчиняється). Електрони зовнішнім ланцюгом перетікають на катод, де на межі поділу приєднуються до катіонів Міді, що містяться у приелектродному просторі, тобто на катоді осаджується Мідь.

Отже, маса анода при роботі гальванічного елемента зменшується, а маса катода – збільшується.

В обох випадках потенціал окисника більший, ніж потенціал відновника ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} > E_{\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}}$; $E_{\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}} > E_{\text{Be}^{2+}/\text{Be}}$), тобто розглянуті ОВР перебігатимуть самочинно, а складені гальванічні елементи генеруватимуть електроенергію.

Виконаємо розрахунок ΔE^0 , ΔE та ΔG_{298} для гальванічного елемента $(-)\text{Be}|\text{BeSO}_4||\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3|\text{Ga}(+)$.

Стандартна ЕРС цього елемента дорівнює

$$\Delta E^0 = E_{\text{к}}^0 - E_{\text{а}}^0 = -0,529 - (-1,847) = 1,318 \text{ В.}$$

Зміна енергії Гіббса (ΔG_{298}^0) пов'язана з ΔE^0 співвідношенням

$$\Delta G_{298}^0 = -nFE^0$$

У розглядуваному випадку $n = 6$.

$$\text{Тоді, } \Delta G_{298}^0 = -6,96500 \cdot 1,318 = -763122 \text{ Дж/моль} = -763 \text{ кДж/моль.}$$

Негативне значення енергії Гіббса підтверджує довільне перебігання електродних реакцій у берилієво-галієвому гальванічному елементі.

Для розрахунку ΔE елемента використовуємо формулу Нернста та дані про концентрації: $c_{\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}} = 10^{-4}$, $c_{\text{Be}^{2+}/\text{Be}} = 10^{-3}$ моль/л.

Тоді

$$E_{\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}} = -0,529 + \frac{0,059}{3} \lg 10^{-4} = 0,608 \text{ В.}$$

$$E_{\text{Be}^{2+}/\text{Be}} = -1,847 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-3} = -1,935 \text{ В.}$$

ЕРС елемента:

$$\Delta E = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} = -0,608 - (-1,935) = 1,327 \text{ В.}$$

Концентраційну поляризацію визначимо за формулою (11.11):

$$\eta_{\text{конц}} = \frac{0,059}{3} \lg \frac{10^{-4}}{10^{-6}} = 0,019 \cdot 2 = 0,038 \text{ В.}$$

З урахуванням концентраційної η поляризації потенціал галієвого електрода, який є катодом в цьому гальванічному елементі, буде:

$$E_{\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}} = -0,608 - 0,038 = -0,646 \text{ В.}$$

$$\text{Тоді } E = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} = -0,646 - (-1,935) = 1,289 \text{ В.}$$

Зміну маси кожного з електродів гальванічного елемента визначимо за законом Фарадея:

$$m = \frac{M(f(x))}{F} I \tau.$$

Тоді маса розчиненого берилієвого електрода

$$m = \frac{M(f(\text{Be}))}{F} I \tau,$$

$$\text{де } M(f(\text{Be})) = \frac{9}{2} = 4,5 \text{ г/моль};$$

$$m = \frac{4,5}{96500} \cdot 0,13 \cdot 1,8 \cdot 10^2 = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ г.}$$

Маса Галію, який виділився на катоді,

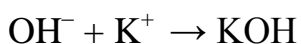
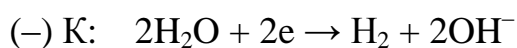
$$M(f(\text{Ga})) = \frac{69,7}{3} = 23,23 \text{ г/моль.}$$

$$m = \frac{23,23}{96500} \cdot 0,13 \cdot 1,8 \cdot 10^2 = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ г.}$$

Тобто у процесі роботи берилієво-галієвого гальванічного елемента маса берилієвого електрода зменшиться на $1,1 \cdot 10^{-3}$ г, а маса галієвого електрода зросте на $5,6 \cdot 10^{-3}$ г.

Приклад 2. Провести електроліз KBr як з інертним (Графіт) так і з розчинним (Бісмут) електродом.

Розв'язання. Виконаємо з цим електродом електроліз калію броміду. Оскільки іони калію належать до першої групи розрядження катіонів, то процеси, що відбуваються на катоді при електролізі водного розчину калію броміду, можна подати таким рівнянням:



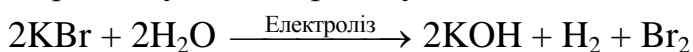
Водень – первинний продукт електролізу, а калій гідроксид – вторинний.

Для правильного опису процесів, які відбуваються на інертних анодах, слід користуватися рядом розрядження аніонів.

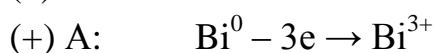
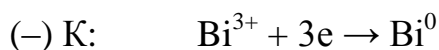
Оскільки калій бромід утримує аніон безкисневої кислоти, то процеси, які відбуваються на аноді, можна описати рівнянням



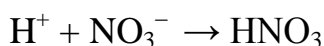
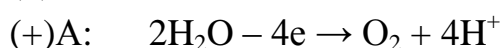
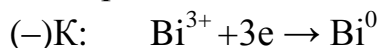
Продуктом електролізу є рідкий Бром. Сумарне рівняння електролізу водного розчину калію броміду:



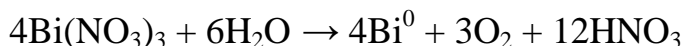
Матеріалом для розчинного анода запропоновано Бісмут. У даному разі доцільно виконувати електроліз однієї з розчинних солей Бісмута, наприклад, бісмут нітрату. Такий вид електролізу називають електролізом з розчинними або активними анодами. Тоді:



Електроліз цієї солі можна провести і на інертних електродах:



Сумарно ці процеси записують так:



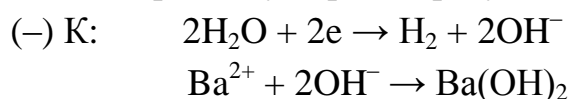
Основними продуктами електролізу є Бісмут та Кисень, побічними – нітратна кислота.

Приклад 3. Підібрати матеріал електродів, на яких можна виконати електроліз водних розчинів наведених електролітів $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ та SnSO_4 , а

також скласти схеми електролізу. Обчислити час (тривалість електролізу) для розчину бісмут нітрату, якщо концентрація розчину електроліту $c_{\text{поч}} = 0,33$ та $c_{\text{кін}} = 0,35$ моль/л.

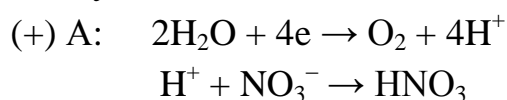
Сила струму $I = 2$ А та $V = 12$ л.

Розв'язання. З двох зазначених солей $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ та SnSO_4 електроліз водного розчину барій нітрату можна здійснити тільки на інертних електродах, оскільки потенціал Барію дорівнює $-2,905$ В, тобто барій належить до першої групи металів. Тоді схема процесів, які відбуваються при електролізі водного розчину барій нітрату, матиме вигляд:

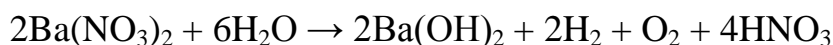


Водень є первинним продуктом електролізу, а барій гідроксид – вторинним.

Оскільки барій нітрат утримує аніон кисневмісної кислоти, то процеси, які відбуваються на аноді, можна описати схемою

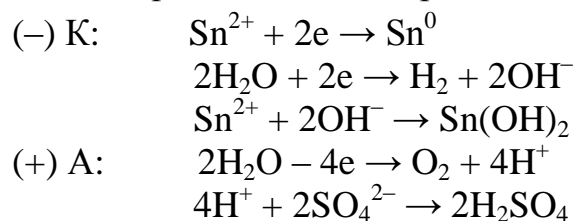


Первинний продукт – Кисень, вторинний – нітратна кислота. Запишемо сумарне рівняння електролізу водного розчину барій нітрату:

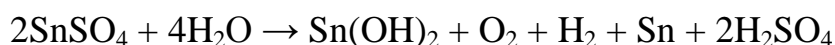


Електроліз водного розчину станум сульфату можна виконувати як на інертних, так і на активних електродах, оскільки електродний потенціал Стануму $-0,14$ В, що свідчить про його достатню хімічну стійкість.

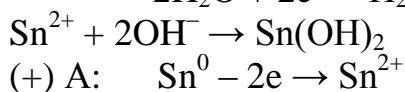
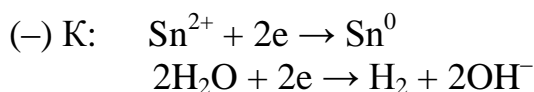
Для опису процесу електролізу водного розчину станум сульфату на інертних електродах можна скористатися такими рівняннями:



Сумарне рівняння електролізу водного розчину станум сульфату на інертних електродах:



Якщо проводити електроліз станум сульфату з розчинним анодом, то останній треба виготовляти з Олова. Тоді:



Напругу розкладання електроліту обчислимо для розчину станум сульфату. Без урахування поляризації напруга розкладання електроліту

$$\Delta E = E_a - E_k$$

Тоді у випадку електролізу розчину станум сульфату потенціал виділення Олова дорівнює $-0,14$ В, а потенціал виділення кисню $-1,23$ В:

$$\Delta E = 1,23 - (-0,14) = 1,37 \text{ В.}$$

Якщо допустити, що розчин станум сульфату підлягає електролізу в присутності H^+ , то іони Гідрогену та Стануму будуть розряджатися спільно.

Теоретично спільне виділення цих іонів відбуватиметься, коли їх потенціали виділення будуть рівними, тобто

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,14 \text{ В.}$$

Використовуючи формулу Нернста, визначимо концентрацію іонів Гідрогену:

$$-0,14 = -0,059 \text{ рН}; \quad C_{\text{H}^+} = 10^{-2,3} \text{ моль/л}$$

Використовуючи закони Фарадея, обчислимо час (тривалість електролізу) для розчину бісмут нітрату.

Відповідно до закону Фарадея маса речовини, яка виділяється на електроді, дорівнює:

$$m = \frac{M(f(\text{Bi}))}{F} It$$

З іншого боку, молярну концентрацію еквівалента описують співвідношенням

$$c = \frac{m}{M(f(\text{Bi}))V},$$

де m – маса речовини, г; V – об'єм електроліту, л.

Розв'язуючи спільно обидва рівняння, дістанемо формулу для розв'язання задачі:

$$\tau = \frac{\Delta c VF}{I} = \frac{(0,35 - 0,33) \cdot 12 \cdot 96500}{2} = 11580 \text{ с (або 3,2 год).}$$

12. КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ

Класифікація корозійних процесів. Основні види корозії. Хімічна корозія. Електрохімічна корозія. Методи захисту металів від корозії

12.1. Теоретичні положення

Корозія – це самочинний ($\Delta G < 0$) гетерогенний окисно-відновний процес взаємодії металів з компонентами оточуючого середовища, внаслідок якого змінюються фізико-хімічні властивості металу (переважно відбувається його руйнування) і забруднюється технологічне або навколишнє середовище.

Самочинність корозійного процесу обумовлюється тим фактом, що у природі більшість металів існує в окисненому стані і входить до складу хімічних сполук, здебільшого солей або оксидів. Процес виробництва металів полягає в їх відновленні та потребує значних енергетичних витрат. Виключенням є благородні метали: Срібло, Золото, Платина, які термодинамічно стійкі та зустрічаються в родовищах у вільному стані. Отже, основною причиною корозії є термодинамічна нестійкість металів, яку наближено можна оцінити за величиною стандартного електродного потенціалу, тому зі зменшенням потенціалу металу схильність його до корозійного руйнування зростає.

Класифікація корозійних процесів

Корозійні процеси класифікують за:

- механізмом перебігу реакцій взаємодії металу і середовища;
- умовами експлуатації та видом середовища;
- характером руйнування металу.

За механізмом взаємодії розрізняють два типи корозії металів – хімічну і електрохімічну.

Хімічна корозія – це процес, під час якого відбувається безпосередній перехід електронів від атома металу до окисника. За умовами перебігу розрізняють *газову корозію*, що відбувається в атмосфері сухих агресивних га-

зів (F_2 , Cl_2 , NO_2 , SO_2 та ін.) за високих температур, та *корозію в неелектролітах*, тобто в струмонепровідних рідких середовищах (рідкий бром, нафта, нафтопродукти).

Електрохімічну корозію можна спостерігати в електропровідних середовищах (в більшості випадків – у присутності вологи), коли на поверхні металу одночасно перебігають паралельні реакції:

- *анодна* (іонізація металу M з переходом катіонів у розчин електроліту):



- *катодна* (відновлення окисника Ox)



де *Red* – відновлена форма окисника. Відбувається просторовий перенос електронів між відновником та окисником.

Процеси окиснення і відновлення можуть перебігати на різних ділянках поверхні металу, внаслідок чого між ними виникає різниця потенціалів, а поверхня стає нееквіпотенціальною.

За умовами експлуатації та типом корозійного середовища розрізняють такі види електрохімічної корозії:

- *атмосферну* – руйнування металу при температурі та вологості навколишнього середовища, в тому числі під дією газів, що забруднюють

- атмосферу (CO_2 , SO_2 , NO_2 , NH_3 , HCl), частинок солі, вугільного пилу;

- *підземну* – руйнування металів в ґрунтах, що різняться хімічним складом, вологістю, ступенем аерації та поруватості;

- *морську* – руйнування металів у морській воді і морській атмосфері, що відрізняються високим вмістом хлорид-іонів, електропровідністю, широким іонним і газовим складом, суттєвим впливом біологічних чинників;

- *корозію в розплавах електролітів* – солей та лугів, що призводить до корозійного руйнування металів і сплавів або зниження вмісту Карбону у сталях, залежно від складу середовища, його температури та наявності домішок.

Серед випадків корозії, що розрізняються за характером додаткового впливу, слід виділити:

- *корозійно-механічне руйнування (корозійне розтріскування, корозійна втома)*, що розвивається в зоні дії механічних навантажень;

- *корозія при терті (фретинг- та ерозійна корозія)* – руйнування металу при одночасному впливі корозійного середовища і сили тертя;
- *кавітаційна корозія* – при одночасному корозійному і ударному впливі агресивного середовища;
- *біметалева або контактна* – корозійне руйнування металу, який знаходиться в електричному контакті з іншим металом;
- *корозія під дією блукаючих струмів* – руйнування металів під впливом агресивного електропровідного середовища і джерел постійного струму високої напруги (наземний електротранспорт або поїзди метро, лінії електропередач або електрозварювальні апарати постійного струму, потужні електролізери);
- *щілинна корозія* – непропорційне зростання швидкості руйнування металу під прокладками, у зазорах, нарізних з'єднаннях тощо, відбувається на ділянках конструкцій, що знаходяться у щілинах;
- *біологічна корозія* перебігає під впливом біологічних факторів, тобто мікро- (грибки, бактерії, найпростіші, лишайники) або макроорганізмів (рослини, тварини), які у своїй життєдіяльності ініціюють або каталізують реакції (12.1) і (12.2).

За характером пошкодження поверхні металу або порушення його фізико-хімічних властивостей, незалежно від того, як відбувалася взаємодія з середовищем, корозійні руйнування поділяють на декілька видів.

Корозію називають *загальною*, або *суцільною*, якщо нею охоплена вся поверхня металу. Суцільну корозію поділяють на *рівномірну* і *нерівномірну* залежно від глибини та площі корозійного руйнування поверхні металу (рис. 12.1).

При *місцевій (локальній)* корозії руйнуються окремі ділянки поверхні металу, і ступінь їхнього пошкодження неоднаковий. Корозія *плямами* відрізняється руйнуванням металу на порівняно невелику глибину (корозія латуні в морській воді), а корозія у вигляді *виразок* – більшою глибиною проникнення в шар металу (корозія сталі в ґрунті). *Точкова корозія (пітінг)* пов'язана з руйнуванням металу у вигляді точкових пошкоджень, які для тонкошарових виробів можуть переростати в наскрізні (корозія нержавіючої сталі в морській воді).

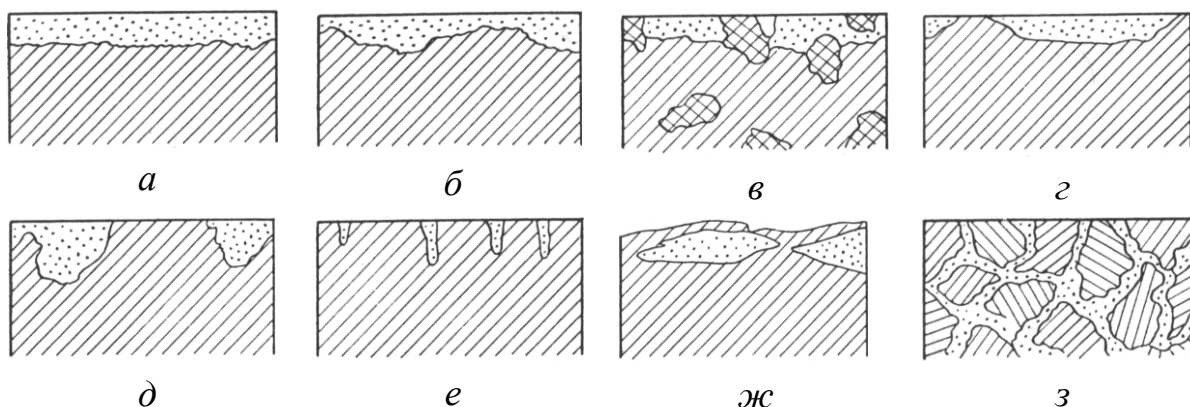


Рисунок 12.1 – Види корозійних пошкоджень: *a* – суцільна рівномірна; *б* – суцільна нерівномірна; *в* – структурно-вибіркова; *г* – плямами; *д* – виразкова; *е* – точкова (пітінгова); *ж* – підповерхнева; *з* – міжкристалітна

Підповерхнева корозія виникає, як правило, в умовах, коли метал руйнується переважно під поверхневими плівками, наприклад, під оксидними або іншими, а продукти корозії виявляються зосередженими всередині металу. Один із найнебезпечніших видів корозії – *міжкристалітна*, яка не пошкоджує зерен металу, але проникає вглиб за рахунок руйнування менш стійких меж зерен. Місцева корозія більш небезпечна, ніж суцільна, бо значно знижує опір металів або призводить до утворення наскрізних дефектів у металевих виробах.

Вибіркова (селективна) корозія характерна для сплавів, які мають декілька структурних компонентів, і сплавів типу твердих розчинів. У першому випадку корозію називають структурно-вибірковою, а в другому – компонентно-вибірковою.

Показники швидкості корозійних процесів

Швидкість поверхневої рівномірної корозії оцінюють за такими показниками:

- втрата маси з одиниці площі поверхні P_m , г/м²;
- зменшення розмірів l , мм або мкм;
- швидкість втрати маси k_m , г/(м²·год);
- швидкість зменшення розмірів k_h , мм/рік;
- густина струму вільної корозії k_j , А/м².

Нерівномірна корозія додатково оцінюється за:

- ступенем ураження поверхні x , %;

- кількістю пітингів на одиниці поверхні k_n , м^{-2} .

Для порівняння властивостей різних металів їх корозійну стійкість оцінюють у балах або групах стійкості, які базуються на застосуванні глибинного показника згідно з таблицею 12.1.

Таблиця 12.1 – Десятибальна шкала корозійної стійкості металів

Група стійкості	Швидкість корозії, мм/рік	Бал
I. Надто стійкі	< 0,001	1
II. Дуже стійкі	0,001...0,005	2
	0,005...0,01	3
	0,01...0,05	4
III. Стійкі	0,05...0,1	5
	0,1...0,5	6
IV. Зниженостійкі	0,5...1,0	7
	1,0...5,0	8
V. Малостійкі	5,0...10,0	9
VI. Нестійкі	> 10,0	10

Зв'язок між показниками k_m , k_h та k_j встановлюють за рівняннями

$$k_m = \frac{\Delta m}{S \cdot t}; \quad (12.3)$$

$$k_h = \frac{h}{t}; \quad (12.4)$$

$$k_j = \frac{I}{S} \quad (12.5)$$

з урахуванням

$$\Delta m = m_1 - m_2; \quad (12.6)$$

$$\Delta m = S \cdot h \cdot \rho; \quad (12.7)$$

$$\Delta m = k_e \cdot I \cdot t, \quad (12.8)$$

де Δm – різниця початкової (m_1) та кінцевої (m_2) мас зразка, кг; S – площа поверхні зразка, що перебувала в контакті з середовищем, м^2 ; t – тривалість випробувань, с; h – товщина шару металу, що розчинився за час ви-

пробувань, м; ρ – густина металу, кг/м³; k_e – електрохімічний еквівалент металу, кг/Кл; I – сила струму, А.

Механізм електрохімічної корозії

Необхідною і достатньою умовою корозійного руйнування є наявність у складі середовища речовини Ox , окисно-відновний потенціал якої $E_{Ox/Red}$ більший за потенціал металу $E_{M^{z+}/M}$. Цю речовину, що є окисником по відношенню до металу, в теорії корозійних процесів називають *деполяризатором*. Тільки за таких обставин різниця потенціалів окисника і металу ($\Delta E = E_{Ox/Red} - E_{M^{z+}/M}$), зв'язана зі зміною енергії Гібса ΔG співвідношенням $\Delta G = -zF\Delta E$, буде позитивною, а $\Delta G < 0$, тобто процес буде термодинамічно вірогідним і самочинним. Слід відзначити, що анодна реакція окиснення металу (12.1) і катодна реакція відновлення деполяризатора (12.2) можуть перебігати на різних ділянках поверхні, причому характер їх розподілу змінюється просторово і з часом хаотично та залежить від стану поверхні металу, наявності оксидних плівок, зовнішніх напружень, температури тощо. Анодна реакція здебільшого локалізується в зонах пошкодження захисних покриттів або поверхневих оксидів, підвищеної температури, розтягувальних напружень, на більш негативному з контактуючих металів, а катодна – на ділянках, до яких полегшено транспортування деполяризатора.

Зазвичай в умовах експлуатації металевого фонду основними деполяризаторами є газоподібний або розчинений кисень та гідроген-іони, що входять до складу різних сполук. У кислому середовищі ($pH < 7$) переважає процес корозії з *водневою деполяризацією*, коли роль окисника відіграє іон Гідрогену, а катодна реакція відповідає рівнянню



За присутності кисню може відбуватися і його відновлення за реакцією



причому цей процес термодинамічно більш імовірний, оскільки окисно-відновний потенціал Кисню вищий за гідроген-іони. Для металів, які розташовані в ряду стандартних електродних потенціалів після Гідрогену та мають позитивні потенціали, реакція (12.10) є єдиною можливою, тобто корозійний процес відбувається лише з *кисневою деполяризацією*.

У нейтральному та лужному середовищах ($\text{pH} \geq 7$) більшість металів кородує з кисневою деполяризацією, а відновлення кисню відбувається за реакцією



Лише активні метали, наприклад, Магній, здатні кородувати також і з водневою деполяризацією, причому катодна реакція відрізняється від (12.9):



Потенціали катодних реакцій залежать від кислотності (pH) середовища та у першому наближенні можуть бути розраховані як для водневої деполяризації

$$E_{(\text{2H}^+/\text{H}_2)} = -0,059\text{pH}, \quad (12.13)$$

так і для кисневої деполяризації

$$E_{(\text{2H}_2\text{O}+\text{O}_2/4\text{OH}^-)} = 1,23 - 0,059\text{pH} \quad (12.14)$$

Незалежно від характеру середовища анодна реакція окиснення металу завжди відповідає рівнянню (12.1), а вторинні продукти корозії, які утворюються на поверхні металу або в об'ємі корозивного середовища, різняться. Так, у кислому середовищі переважає тенденція до утворення розчинних сполук, а в нейтральному і лужному здебільшого поверхня металу вкрита гідроксидами:



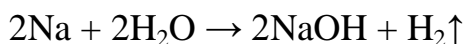
Слід відзначити, що не завжди термодинамічно імовірний процес корозії відбуватиметься зі значною швидкістю, оскільки остання залежить від низки чинників, як внутрішніх, так і зовнішніх.

Вплив внутрішніх факторів на швидкість корозії металів

До внутрішніх факторів відносять природу металів, склад сплавів, стан поверхні тощо. Природа металу є вирішальним фактором його корозійної поведінки, яка визначається хімічною активністю, здатністю до пасивації, тобто утворення нерозчинних захисних плівок і т. ін.

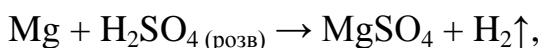
Метали за хімічною активністю у нейтральному середовищі і середовищі кислот-неокисників ($\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{розв})}$, HCl , слабкі кислоти) поділяють на чотири групи залежно від значення стандартних електродних потенціалів $E_{\text{M}^{z+}/\text{M}}$.

1. Якщо $E_{M^{z+}/M}^0 < -0,4 \text{ В}$, метал здатний взаємодіяти з водою з виділенням водню, наприклад:



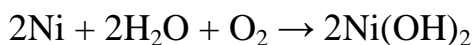
У той же час на поверхні металів, що розташовані в РСЕП між Магнієм і Ферумом, за нормальних умов утворюється нерозчинний шар гідроксидів і реакція взаємодії з водою припиняється. Крім того, для деяких активних металів (Al, Nb, Ta, Ti тощо) реакція взаємодії з водою є термодинамічно вірогідною, але не відбувається внаслідок утворення на їх поверхні при контакті з повітрям хімічно стійкої оксидної плівки.

Усі метали даної групи здатні взаємодіяти з кислотами-неокисниками з виділенням водню:

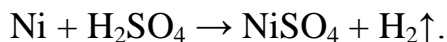


тобто у кислому і нейтральному середовищах вони кородують з водневою деполяризацією. Але виняток становлять метали, на поверхні яких за присутності Кисню утворюються нерозчинні у воді і кислотах оксидні плівки кислотного характеру, наприклад: Ti, Zr, Hf (оксиди MO_2 , де M – метал); V, Nb, Ta (оксиди M_2O_5).

2. До другої групи відносять метали, стандартний потенціал яких знаходиться в інтервалі $-0,4 \text{ В} < E_{M^{z+}/M}^0 < 0,0 \text{ В}$. Ці метали не здатні відновлювати Гідроген з води $\text{Ni} + \text{H}_2\text{O} \neq$, тому не кородують в нейтральному середовищі з водневою деполяризацією, але за присутності Кисню вони кородують з кисневою деполяризацією за сумарною реакцією



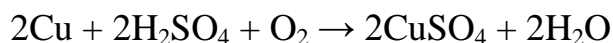
тоді як у кислих середовищах переважно відбувається корозія з водневою деполяризацією:



Але виняток складають метали, на поверхні яких за присутності Кисню утворюються нерозчинні у воді і кислотах оксидні плівки кислотного характеру, наприклад, Mo, W (оксиди MO_3), або Плюмбум, поверхня якого пасивується нерозчинними солями: PbSO_4 , PbCl_2 тощо.

Таким чином, більшість металів другої групи кородує у нейтральному середовищі з кисневою деполяризацією, а у кислому – з водневою.

3. Метали, потенціали яких знаходяться в межах $0 \text{ В} < E_{\text{M}^{z+}/\text{M}}^0 < 1,23 \text{ В}$, здатні кородувати тільки з кисневою деполяризацією, але реакції, що відбуваються, суттєво залежать від рН середовища. Наприклад, Мідь кородує в кислому і нейтральному середовищах за сумарними реакціями:



оскільки потенціал металу менший за потенціал відновлення деполяризатора. В той же час більш благородні Платина і Паладій кородують тільки в сильно кислотному середовищі, а Золото виявляє корозійну стійкість навіть за таких умов.

4. Метали, потенціали яких $E_{\text{M}^{z+}/\text{M}}^0 > 1,23 \text{ В}$, не піддаються корозійному руйнуванню з кисневою деполяризацією в середовищі кислот-неокисників.

Пасивація металів. У процесі контакту с оксигеновмісними сполуками на поверхні металів утворюються плівки, переважно оксидів або гідроксидів, які змінюють корозійну поведінку матеріалу. Якщо плівки є поруватими та мають слабку адгезію до металу, то вони не проявляють захисних властивостей, наприклад, як це притаманно продуктам корозії заліза. Натомість на досить активних металах (Ta, Nb, Al, Ti, Zr) утворюються дуже щільні безпоруваті плівки, які захищають метал від корозії, тому цим термодинамічно нестійким металам притаманний високий корозійний опір. Таке явище отримало назву *пасивація або пасивність металу*.

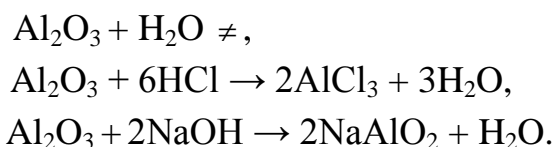
Схильність металів до пасивного стану – дуже важлива властивість, яка в більшості випадків відіграє визначальну роль у їх корозійному опорі за тих або інших умов. *Пасивністю* називають стан відносно високої корозійної стійкості в агресивному середовищі металу або сплаву, викликаний переважним гальмуванням анодної реакції окиснення металу, коли з термодинамічної точки зору метал є реакційно здатним. Схильність металів до пасивації можна подати таким рядом:

$\text{Ti} > \text{Zr} > \text{Nb} > \text{Al} > \text{Cr} > \text{Be} > \text{Mo} > \text{Mg} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Cu}$, з якого випливає, що із зростанням атомного номера елемента схильність до пасивації металів однієї підгрупи ПСЕ зменшується, наприклад: $\text{Ti} > \text{Zr} > \text{Hf}$ або $\text{Cr} > \text{Mo} > \text{W}$.

Наявність на поверхні металу захисної плівки зсуває значення його стаціонарного електродного потенціалу E_c в позитивну область, що сприяє зростанню корозійної стійкості металу:

M	Al	Cr	Ti
$E_c, \text{В}$	-0,63	-0,23	-0,05

Хімічні властивості оксидних плівок значною мірою впливають на корозійну поведінку металів. Наприклад, на поверхні алюмінію завжди є захисна оксидна плівка, причому нерозчинна у воді і амфотерна за хімічними властивостями:



За рахунок цього Алюміній стійкий тільки в нейтральних середовищах, а в кислому та лужному піддається корозійному руйнуванню.

Пасивація металу відбувається як під дією середовищ-окисників, так і за рахунок анодної поляризації електричним струмом від зовнішнього джерела. До окисників відносять розчини $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , KClO_3 , HNO_2 , H_2O_2 ; концентровані кислоти (HNO_3 , H_2SO_4); аерацію водних середовищ та ін. Деякі метали (Алюміній, Титан, Магній) схильні до пасивації навіть у слабких окисниках, таких як річкова вода, вологе повітря.

Вплив структури сплавів

За однорідністю складу сплави бувають гомогенними – тверді розчини, і гетерогенними, які складаються з кількох фаз. Корозійна стійкість знижується при переході від гомогенних до гетерогенних сплавів. Один з несприятливих випадків гетерогенності – наявність катодних включень (менш активного металу) на загальному анодному фоні, наприклад, включення Cu, Ni, в Fe. Анодні структурні включення або не змінюють швидкість корозії металу, або призводять до розвитку локальних видів корозії.

Вплив механічної обробки і стану поверхні металу

Тонка механічна обробка поверхні металу підвищує його корозійну стійкість, сприяє утворенню на його поверхні досконалих захисних шарів. Термічна обробка металів, яка полегшує знімання механічних напруг в об'ємі металу, також підвищує їх корозійну стійкість. У той же час механічна обробка металу, яка проводиться з порушенням технологічного режиму,

викликає виникнення макро- і мікронапруг у металі та зростання швидкості корозії.

Вплив зовнішніх факторів на швидкість корозії металів

Зовнішні фактори корозії показують склад корозійного середовища і умови перебігу корозійних процесів.

Вплив pH. Оскільки гідроген-іони є деполяризаторами корозійного процесу і від їх концентрації (pH середовища) залежить потенціал окисної реакції, можна виділити прямий (термодинамічний) і непрямий (кінетичний) аспекти такого впливу. Загалом при зменшенні pH швидкість корозії повинна зростати. Однак у реальних умовах у середовищах різного складу та електропровідності інтервали pH , що відповідають корозійній стійкості металу, істотно змінюються внаслідок кінетичних особливостей анодної і катодної реакцій корозійного процесу. Так, для металів, що схильні до пасивації, розчинений в електролітах кисень збільшує, а хлорид-іони зменшують інтервал значень pH , при яких швидкість корозії залишається сталою.

За характером впливу pH середовища на корозійну стійкість усі метали, що використовують у техніці, можна поділити на 5 груп (рис. 12.2) за А. Я. Шаталовим. Для електропозитивних металів (Золото, Платина та метали їх підгруп) характерна висока корозійна стійкість у кислих, нейтральних і лужних середовищах за присутності кисню, отже, швидкість корозії цих металів практично не залежить від pH середовища (рис. 12.2, *а*). Залізо, Магній, Манган (рис. 12.2, *б*) є малостійкими у кислих середовищах, оскільки при низьких значеннях pH вони утворюють розчинні продукти корозії. В інтервалі $pH = 4,0 \dots 8,5$ швидкість корозії цих металів є сталою, що зумовлено встановленням біля поверхні металу (за рахунок утворення важкорозчинних гідроксидів та гідролізу) певного значення pH , що відрізняється від значення pH в об'ємі електроліту. При збільшенні лужності середовища на поверхні цих металів утворюються нерозчинні гідроксиди, тому швидкість корозії зменшується. Цинк, Алюміній, Олово, Свинець стійкі в нейтральних середовищах, але руйнуються в лужних і кислих (рис. 12.2, *в*) через амфотерність зазначених металів та оксидних плівок на їх поверхні.

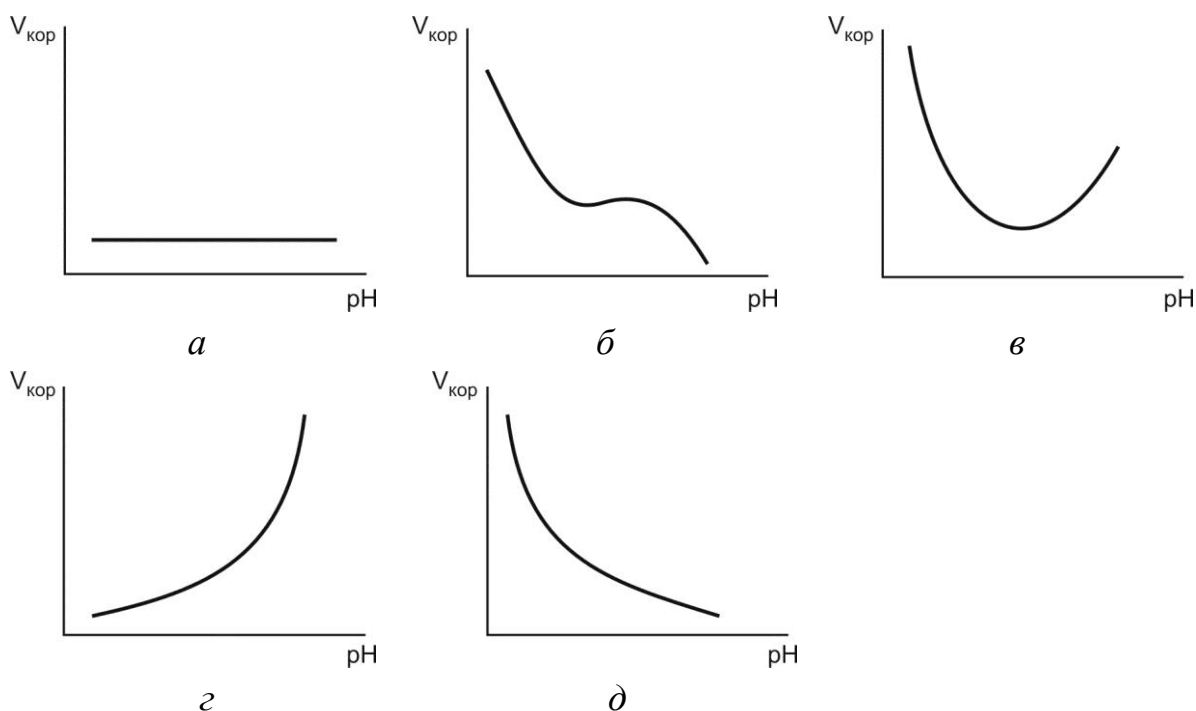
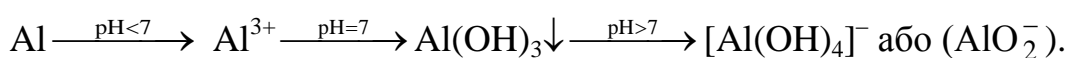


Рисунок 12.2 – Вплив рН середовища на швидкість корозії металів

Так, процес іонізації алюмінію із зростанням рН показують реакції:



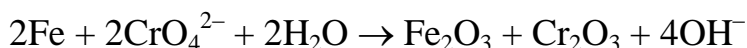
До металів, стійких у кислих, але нестійких у лужних середовищах, відносять Ніобій, Тантал, Молібден, Вольфрам (рис. 12.2, *г*), що зумовлено наявністю на їх поверхні оксидних плівок кислотного характеру (Ta_2O_5 , MoO_3 та ін.). Малостійкими в кислих середовищах, але стійкими у нейтральних та лужних є Нікель, Кобальт, Кадмій, Мідь (рис. 12.2, *д*). Причиною такої поведінки цих металів є формування на їх поверхні плівок оксидів і гідроксидів основного характеру, нерозчинних у воді та лугах.

Для кожного металу існує певне значення рН середовища, при якому швидкість його корозії є мінімальною:

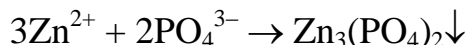
Метал	Al	Pb	Sn	Zn	Fe
рН	7	8	9	10	14

Вплив іонного складу. Механізм і кінетика корозії значною мірою залежать від іонного складу середовища. За механізмом впливу на швидкість корозії речовини поділяють на активатори, що спричиняють корозію, та уповільнювачі (інгібітори, пасиватори), що її гальмують. До уповільнювачів належать:

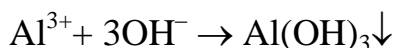
• аніони-окисники (CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, NO_3^- , MnO_4^-), у присутності яких метали переходять у пасивний стан:



• аніони, взаємодія з якими приводить до утворення на поверхні металу плівки важкорозчинних сполук (S^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , OH^- , SiO_3^{2-} , F^-):



• катіони більш активних металів (Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} тощо), які утворюють з продуктами катодної реакції (OH^- -іонами) на поверхні металу важкорозчинні гідроксиди:

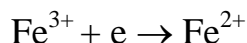


До активаторів належать:

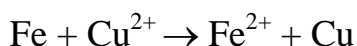
• аніони, що здатні руйнувати пасивні плівки на поверхні металу або перешкоджати їх утворенню. Наприклад, при однаковому катіоні активуючий вплив аніонів зменшується в ряду $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{ClO}_4^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{F}^-$;

• речовини, у присутності яких утворюються розчинні продукти корозії або комплексні сполуки (NH_3 , F^- , CN^- , CNS^- , для амфотерних металів – OH^-), що сприяє відведенню іонів металу з зони анодної реакції;

• катіони металів зі змінним ступенем окиснення, у присутності яких проходить побічна катодна реакція, наприклад, перезаряд катіонів:



• катіони менш активних металів, які спроможні окиснювати метал, що кородує, наприклад, відома як «цементация» реакція



• катодну поляризацію (підключення металу до негативного полюсу джерела постійного струму); механічне руйнування захисної плівки.

Особливості хімічної поведінки металів у присутності кислот-окисників

Кислоти-окисники ($\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$, HNO_3) обумовлені наявністю окисників SO_4^{2-} або NO_3^- . Тому при взаємодії активних металів з концентрованою сульфатною кислотою виділяється дигідроген сульфід:



а при взаємодії малоактивних металів – сульфур діоксид:



Продукти відновлення нітратної кислоти залежать від її концентрації та активності металу (табл. 12.2).

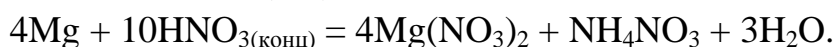
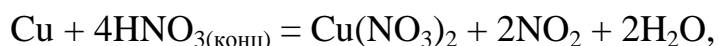
Таблиця 12.2 – Продукти відновлення нітратної кислоти

Метал	$w(\text{HNO}_3)$, % мас.		
	розведена < 20	середньої концентрації 20–30	концентрована > 40
Au, Pt, Ir, Ta, W	Не взаємодіють		
Mg, Be, Al, Mn	NH_4NO_3	N_2O	NO_2
Метал лівої частини РСЕП	$\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{N}_2\text{O}$	NO	NO_2
Метал правої частини РСЕП	Не реагують	NO	NO_2

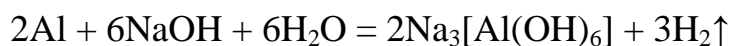
А продукти окиснення металу обумовлюються його здатністю до пасивації. Так, при дії концентрованої нітратної кислоти на холоді на поверхні більшості металів (Al, Cr, Fe, Ni, Co, Pb, Sb, As тощо) і сплавів утворюється оксидна плівка, і подальше корозійне руйнування металу не відбувається, наприклад:



При підвищенні температури та в усіх інших випадках метали утворюють розчинні нітрати, наприклад:



Особливості хімічної поведінки металів у присутності лугів. При контакті лугів з амфотерними металами (Be, Zn, Al, Ga, In, Sn, Pb) утворюються розчинні гідроксокомплекси і виділяється дигідроген, тому швидкість корозії зростає.



Концентрація іонів у середовищі також впливає на швидкість корозії. Практично в усіх природних середовищах зі збільшенням концентрації солей швидкість корозії спочатку зростає до деякого максимуму (рис. 12.3, а) за рахунок підвищення електропровідності та дії іонів-активаторів, а потім

падає внаслідок зниження розчинності кисню (рис. 12.3, б) та відповідного гальмування катодної реакції. Крім того, внаслідок гідролізу солей, що містяться у середовищі або утворюються при розчиненні металу, можливе зменшення або збільшення pH (рис. 12.3, в) та відповідна зміна швидкості корозії.

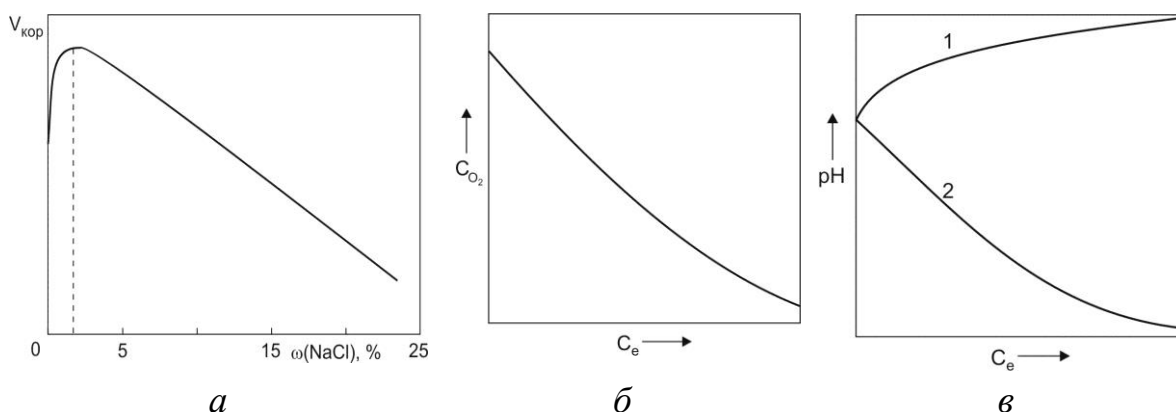


Рисунок 12.3 – Вплив концентрації електроліту: *a* – на швидкість корозії заліза при температурі 291 К; *б* – на розчинність кисню; *в* – на величину pH середовища (1 – аніони слабких кислот, 2 – катіони слабких основ)

Вплив концентрації кисню. Кисень є термодинамічно більш сильним окисником порівняно з гідроген-іонами, про що свідчить потенціал його відновлення. Однак вплив його концентрації на швидкість корозійного руйнування металів неоднозначний. З точки зору термодинаміки підвищення вмісту розчиненого у середовищі кисню зумовлює зростання E_{OH^-/O_2} і, таким чином, рушійної сили корозії. Але при корозії з кисневою деполаризацією існує багато кінетичних ефектів, які порушують цю тенденцію, і залежно від схильності металів до пасивації, pH середовища, розчинності продуктів, які утворюються під час корозії, та інших факторів кисень може гальмувати або прискорювати цей процес.

Залежність швидкості корозії більшості технічних металів від концентрації кисню у кислому середовищі в присутності іонів-активаторів має лінійний характер. Відхилення від лінійності при зростанні вмісту кисню у нейтральному та лужному середовищах, а також у присутності речовин-окисників зумовлено явищем пасивації. Наприклад, у дистильованій воді критична концентрація кисню, при якій корозія заліза починає уповільню-

ватись, дорівнює 0,8 ммоль/л. Це значення зростає при розчиненні у воді солей і підвищенні температури та знижується при зростанні pH і швидкості перемішування електроліту. При $pH = 10$ критична концентрація кисню досягає значення, що відповідає насиченню води повітрям (0,25 ммоль/л), а для більш лужних електролітів вона є ще нижчою.

Присутність у корозійному середовищі активуючих іонів, наприклад, Cl^- -іонів, призводить до порушення захисної плівки. Ділянки металів, на поверхні яких концентрація кисню більша, перебувають у пасивному стані, ділянки з недостатньою кількістю кисню, тобто пори, отвори, щілини – в активному стані. У корозійному гальванічному елементі, що обов'язково при цьому утворюється, активні ділянки працюють як аноди і руйнуються; пасивні ділянки є катодами і зберігають свою цілісність (рис. 12.4). Такі гальванічні елементи називають парами диференціальної аерації.

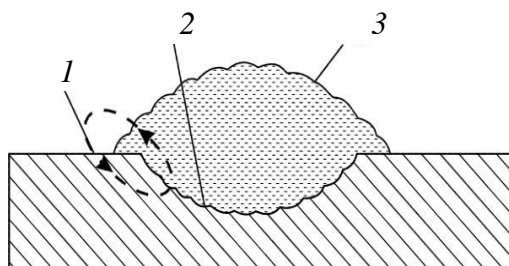


Рисунок 12.4 – Схема виникнення пари диференціальної аерації.

Катодна реакція 1 перебігає у зоні високої, а анодна 2 – низької концентрації кисню під шаром продуктів 3

Вплив температури та тиску. Підвищення температури призводить до зростання швидкості корозії з водневою деполяризацією. Але у випадку корозії з кисневою деполяризацією вплив температури обумовлений, з одного боку, цілком природним підвищенням швидкості окисно-відновних реакцій при нагріванні, а з іншого боку, – зменшенням розчинності кисню – основного окисника.

Підвищення тиску призводить до зростання швидкості корозії металів, що пов'язано з посиленням розчинності агресивних кислотних газів (O_2 , SO_2 , CO_2), а також з появою додаткових напружень у металі.

Методи захисту металів від корозії

Численні методи захисту металів від корозії поділяють на групи:

- вплив на метал;
- вплив на корозійне середовище;
- вплив на електрохімічну реакцію (електрохімічні методи).

Методи дії на метал. Легування – один з найпоширеніших методів боротьби з корозією металів, який полягає у додаванні до основного металу домішок, що сприяють його пасивації. Наразі існує велика кількість сплавів, корозійна стійкість яких вища за основний метал.

Підвищення корозійної стійкості сплавів досягається введенням:

- компонентів, здатних утворювати захисні плівки на поверхні металу;
- більш благородного металу, який підвищує корозійну стійкість сплаву в цілому;
- компонентів, що забезпечують пасивацію поверхні.

Термообробка металів і сплавів підвищує корозійну стійкість матеріалів унаслідок гомогенізації і зниження внутрішніх напруг.

Нанесення захисних покриттів широко використовують для захисту металів від корозії. Захисні покриття поділяють на органічні і неорганічні, останні, в свою чергу, – на металеві і неметалеві. Металеві покриття одержують різними способами:

- зануренням у розплавлений метал (гарячий спосіб);
- напиленням покриття;
- термодифузійним насиченням поверхневого шару;
- механотермічним;
- гальванічним (електрохімічним).

Методом занурення в розплавлений метал одержують покриття з легкоплавких металів: Олова, Свинцю, Цинку. Термодифузійний метод полягає у насиченні поверхневого шару корозійностійким компонентом, а напилення – в нанесенні покривного металу на поверхню основного за допомогою стисненого повітря або інертного газу. Механотермічний метод передбачає одержання біметалічних листів шляхом спільної гарячої прокатки заготовок, які складаються з металу основи та тонкого шару покривного

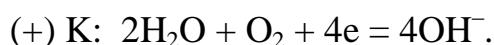
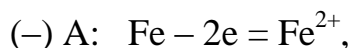
металу. Основним недоліком перелічених методів є поруватість і нерівномірність за товщиною покриттів.

Гальванічний метод, описаний у попередніх розділах, дозволяє отримувати рівномірні, міцно зчеплені з основою покриття на поверхнях будь-якої конфігурації.

Усі металічні покриття за механізмом захисної дії поділяються на катодні і анодні залежно від значень електродних потенціалів основного і покривного металів. Електродний потенціал катодних покриттів більш позитивний за потенціал основного металу, наприклад, покриття свинцем, нікелем, оловом, міддю на залізі або сталі. У випадку порушення суцільності такого покриття в агресивному середовищі анодна реакція відбуватиметься за участі основного металу, а покривний метал буде катодом. Наприклад: Fe – Ni

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В}$$

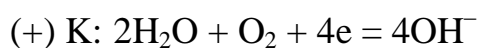
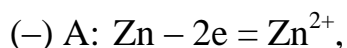
$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 \text{ В}$$



Електродний потенціал анодного покриття завжди негативніший за потенціал основного металу, наприклад, покриття манганом, цинком заліза, тому в корозійному середовищі за будь-яких умов кородуватиме покриття. Наприклад: Fe – Zn

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ В}$$

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В}$$

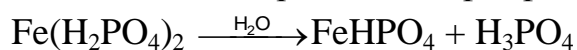


Отже, катодні покриття захищають метали тільки механічно, тому вони мають бути без пор, чого досягають за рахунок нанесення покриття в декілька шарів незначної товщини (1–2 мкм), а при виникненні дефектів такі покриття прискорюють руйнування основного металу. Анодні покриття захищають метали не тільки механічно, а й електрохімічно, тому визначальною є товщина такого покриття, яку обирають залежно від умов експлуатації в межах 6–24 мкм.

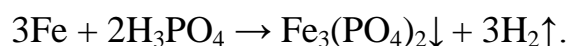
До числа неорганічних покриттів належать оксидні і фосфатні; силікатні (бетони, емалі), кислотостійкі плівки.

Оксидні покриття формують на поверхні схильних до пасивації металів, наприклад, алюмінію, заліза, титану, за рахунок хімічної або електрохімічної обробки. Хімічний метод оксидування здійснюється у середовищах, які містять окисники, наприклад: NO_3^- , MnO_4^- , CrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Електрохімічний метод передбачає анодне оксидування металів у відповідних електролітах.

Фосфатування сталі проводять у гарячих розчинах гідрофосфатів мангану(II), цинку, заліза(II), причому на поверхні виробів утворюється порувата плівка важкорозчинних фосфатів перелічених металів:



а також перебігає реакція взаємодії заліза з фосфатною кислотою:

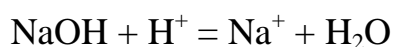
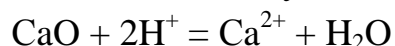


Фосфатні й оксидні покриття здебільшого використовують як прошарок перед нанесенням захисних органічних покриттів для забезпечення більш міцного зчеплення з металом.

Органічні покриття поділяють на лакофарбові (ЛФП), полімерні, бітумні, причому ЛФП є найпоширенішим засобом захисту за рахунок таких переваг: низька вартість, простота нанесення, легкість реставрації, можливість поєднання з іншими методами захисту. Недоліками ЛФП є їх низька термостійкість, невисока механічна міцність, а також той факт, що вони не є абсолютним бар'єром для корозійного середовища і здатні тільки загальмувати розвиток корозійного процесу.

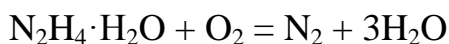
Методи дії на корозійне середовище. Обробку середовища з метою зменшення його корозійної агресивності доцільно проводити лише в замкнених системах або в обмеженому об'ємі.

Оскільки швидкість корозійного процесу залежить від концентрації деполяризаторів (іонів Гідрогену та молекул діоксигену), то намагаються мінімізувати їх вміст. Так, нейтралізацію середовища здійснюють шляхом обробки вапном або каустичною содою:



Видалення кисню, або деаерацію, проводять такими методами:

- термічною обробкою рідини гострою парою (з підвищенням температури розчинність газів зменшується);
- продуванням через розчин інертних газів (N₂, аргон);
- реагентним способом, який передбачає відновлення Кисню сполуками, наприклад, Na₂SO₃, Na₂H₄:



Швидкість корозії може бути також зменшена завдяки введенню в корозійне середовище інгібіторів або пасиваторів.

Електрохімічний захист

Катодний захист здійснюють підключенням металоконструкції до негативного полюсу джерела постійного струму (захист зовнішнім струмом) або до металу з більш негативним потенціалом (протекторний захист). У цих умовах метал, що захищають, відіграє роль катода, і на його поверхні перебігає процес відновлення деполяризатора, а електрони, потрібні для цього, надходять від зовнішнього джерела. При катодному захисті зовнішнім струмом (рис. 12.5) позитивний полюс джерела приєднують до допоміжного електрода (анода-заземлювача), який виготовляють з нерозчинних матеріалів (графіт, магнетит, феросиліцид) або розчинного металевого брухту. Останній періодично потрібно відновлювати, оскільки він окиснюється і руйнується. Потенціал захищуваного металу вимірюють відносно електрода порівняння (у водних розчинах для цього здебільшого використовують аргентумхлоридний електрод: $E^0 = 0,201 \text{ В}$, а у ґрунті – купрумсульфатний: $E^0 = 0,32 \text{ В}$).

Катодний захист застосовують для металевих виробів, що знаходяться у ґрунті (підземні водо-, нафто- та газопроводи; телефонні кабелі; сталеві сваї; сховища нафти та паливних матеріалів) і морській воді, а також для апаратури хімічних та інших підприємств (холодильники, конденсатори, теплообмінники тощо).

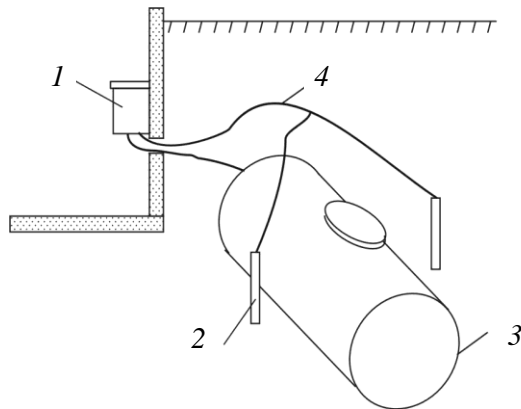


Рисунок 12.5 – Схема катодного захисту зовнішнім струмом:

1 – джерело постійного струму; 2 – аноди-заземлювачі;
3 – об'єкт захисту; 4 – електричні контакти

Протекторний захист здійснюють підключенням захищуваного об'єкта безпосередньо до анодного протектора, внаслідок чого створюється гальванічний елемент (рис. 12.6). Електрони, що вивільняються при іонізації протектора, переміщуються до катода, на поверхні якого за їх участі перебігає реакція відновлення деполяризатора. Протектори виготовляють з металів, що мають негативні електродні потенціали і не схильні до пасивації, наприклад, Магнію, Цинку та їх сплавів. Протектор працює ефективно, якщо перехідний опір між ним і корозійним середовищем малий. Для додаткового запобігання пасивації аноди розміщують у шихті (суміші глини та натрій і кальцій сульфатів) з додаванням хлорид-іонів, які забезпечують стабільний струм в елементі.

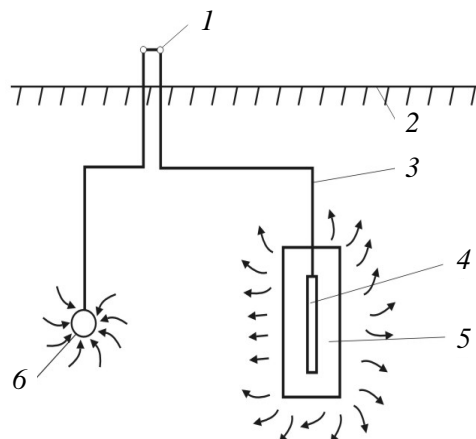


Рисунок 12.6 – Схема протекторного захисту:

1 – коммутатор; 2 – рівень ґрунту; 3 – ізольований дріт; 4 – анодний протектор;
5 – засипка шихтою; 6 – об'єкт захисту

Ефективність протекторного захисту оцінюють показниками:

- *теоретичною струмовіддачею* протектора – величиною, зворотною до його електрохімічного еквіваленту:

$$k_T = \frac{zF}{M}, \quad (12.16)$$

де z – число електронів, що вивільняються при окисненні протектора;
 M – атомна маса металу протектора, г/моль,

- *практичною струмовіддачею*:

$$k_{\text{пр}} = \frac{It}{\Delta m_{\text{пр}}}, \quad (12.17)$$

де I – струм, що протікає при роботі протектора (захисний струм), А;
 t – тривалість роботи, с; $\Delta m_{\text{пр}}$ – втрата маси протектора, г,

- *коефіцієнтом корисної дії протектора* (ККД):

$$\text{ККД} = \frac{k_{\text{пр}}}{k_T} \cdot 100\%, \quad (12.18)$$

- *захисним ефектом Z та коефіцієнтом захисної дії k_z* .

Досвід практичного застосування протекторного захисту свідчить, що його використання є доцільним та ефективним для таких об'єктів: резервуарів та трубопроводів рідких газів, зв'язаних з металевими комунікаціями; ділянок сталевих трубопроводів; міських кабелів зв'язку, електричних силових кабелів з металевою оболонкою без захисних покриттів; підземних резервуарів та ємностей, сталевих свай; підводних частин кораблів, особливо поблизу ходового гвинта, який виготовляють з мідних сплавів, що зумовлює небезпеку контактної корозії сталевих частин корпусу; внутрішніх поверхонь нафтових танкерів при їх заповненні морською водою (баластом), нафтових та бензинових цистерн, цистерн для гарячої води, кожухів конденсаторів.

Анодний захист застосовують тільки для металів і сплавів, здатних переходити у пасивний стан, та здійснюють підключенням об'єкта до позитивного полюсу джерела постійного струму (рис. 12.7) або до металу з більш позитивним потенціалом (катодного протектора). При цьому потенціал металу, який захищають, має зсуватися у бік стійкого пасивного стану. Необхідними елементами анодного захисту є катод-заземлювач, електрод порівняння, джерело струму та пристрій регулювання потенціалу.

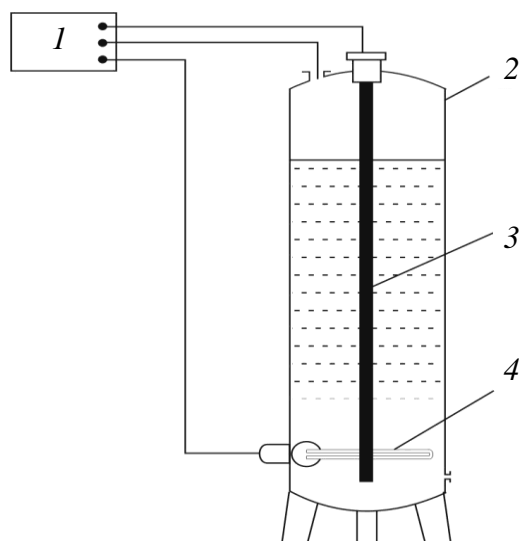


Рисунок 12.7 – Схема анодного захисту:

1 – джерело струму (регулятор потенціалу); 2 – об’єкт захисту;
3 – катод; 4 – електрод порівняння

Катооди-заземлювачі повинні мати високу стійкість у корозійному середовищі, тому вибір їх матеріалу залежить від складу останнього. Окрім платини, застосовують хромонікелеві сталі (для кислот), кремнистий чавун (для розчинів неорганічних солей, сульфатної кислоти), нікель (для лужних середовищ), латунь, молибден, феросиліцій, манган діоксид, магнетит, плюмбум діоксид.

Анодний захист використовують для зниження загальної корозії, але при правильному виборі інтервалу захисних потенціалів можна запобігати і деяким місцевим видам корозії: селективній корозії фериту, міжкристалітній корозії та корозійному розтріскуванню сталі 2X12H9T, пітінговій – 1X18H9T та ін.

Анодний захист застосовують для:

- вуглецевих сталей у середовищі рідких мінеральних добрив;
- автоклавів з вуглецевої сталі при лужній варці целюлози;
- вуглецевих та легованих сталей у концентрованій сульфатній кислоті;
- титану, цирконію при роботі в сильно агресивних середовищах.

Його використовують також з метою зниження забруднень агресивного середовища продуктами корозії.

Основним недоліком анодного захисту є велика вартість устаткування і необхідність безвідмовної роботи складної контрольно-виміральної апаратури.

Запобігання корозії шляхом раціонального конструювання і проектування – це перший і обов’язковий етап захисту конструкцій та обладнання від корозії. Засобами раціонального конструювання є оптимізація складу матеріалів, конструктивних рішень та форми деталей.

Правильний вибір матеріалу конструкції включає:

- використання металу, стійкого у даному корозійному середовищі;
- насичення або ізоляцію поруватих неметалевих матеріалів (волок, азбест, деревина та ін.), які здатні вбирати вологу і створювати умови для перебігу електрохімічної корозії;
- виключення полімерних матеріалів, які при старінні виділяють корозійно-активні елементи;
- врахування сумісності різних металів в одному вузлі, щоб запобігти виникненню контактної корозії.

При конструюванні намагаються усунути або мінімізувати кількість щілин, пазів, канавок, отворів, які спричиняють небезпеку виникнення щілинної корозії. Тому вважають, що замість кутових профілів або швелерів доцільно використовувати балки Т-подібного перерізу з меншою площею поверхні, які не мають недоступних щілин та зазорів.

Суцільність перерізу (відношення периметра перерізу до його площі) характеризує поверхню, що контактує з корозійним середовищем, тому оптимальними вважають перерізи з мінімальною суцільністю. Найбільшу стійкість мають суцільні перерізи з формою круга або прямокутника, трубчасті круглі або прямокутні з внутрішньою порожниною, що закрита з торців від середовища.

Характер з’єднання елементів металоконструкцій суттєво впливає на корозійну стійкість. У конструкціях з клепанними та болтовими з’єднаннями внаслідок накопичення вологи у щілинах і зазорах розвивається корозійний процес, що може призвести до розпирання з’єднання. З цієї причини рекомендують використовувати зварні з’єднання, кількість щілин і зазорів у яких є меншою. При неможливості зварювання деталей, наприклад, для алюмінієвих сплавів, елементи перед клепанням захищають ґрунтовками.

Обтічність елементів металоконструкцій забезпечує випаровування вологи з поверхні, а отже, і тривалість перебігу корозійного процесу, швидкість якого залежить від конструктивної форми перерізу елементів конструкції. Конструктивні форми споруд та обладнання мають забезпечувати можливість нанесення якісних покриттів та їх відновлення в процесі експлуатації, а також під час ремонту виробів. Так, у фарбованих конструкціях слід відмовлятися від використання гострих кутів, на вершинах яких виникають внутрішні напруги, що викликають відшарування покриття.

12.2. Запитання для самоконтролю

1. Чому алюміній, незважаючи на його високу хімічну активність, корозійностійкий на повітрі? Як довести активність алюмінію?
2. Магній повільно реагує з водою, насиченою вуглекислим газом. Які рівняння хімічної реакції відбуваються?
3. Чи можна кип'ятити розчин купрум(II) сульфат, натрій сульфат, натрій карбонат в алюмінієвій посудині?
4. Який з металів Al, Zn, Ti краще використовувати як конструкційний у морських умовах?
5. Чому Nb, Ta, незважаючи на їх високу термодинамічну нестійкість, корозійно стійкі не тільки у нейтральних, а й у кислих середовищах?
6. Які метали в ряду Cr–Mo–W зберігають пасивність у кислому середовищі у присутності іонів хлору?
7. Чому Манган, незважаючи на негативне значення його стандартного електродного потенціалу, не використовується у протекторному захисті?
8. Чому Залізо є менш корозійно стійким відносно як більш, так і менш активних металів?
9. У чому полягає принципова різниця корозійної стійкості Алюмінію та Міді?
10. Присутність у кислих розчинах окисників збільшує чи зменшує корозійну стійкість Міді?
11. Чому Мідь найбільш інтенсивно кородує по ватерлінії?
12. Чому для зменшення корозійного руйнування деталі під час виготовлення її піддають термічній обробці?

13. Чому внутрішня частина металу, який змочений краплиною води, більш інтенсивно руйнується, ніж зовнішня?
14. Який з металів ряду Fe–Co–Ni є найстійкішим у лужному середовищі?
15. Який механізм захисної дії цинкових покриттів на залізі?
16. Чому оцинковані труби використовують у гарячому водопостачанні, незважаючи на підсилення корозії цинку в інтервалі температур 55–65 °C?
17. Яка можливість використання оцинкованих деталей у морській воді?
18. Чому забруднення повітря збільшує корозію Цинку?
19. Чому Кадмій є більш стійким в слабкокислих та нейтральних розчинах, ніж Цинк?
20. Який з металів краще використовувати в атмосфері, яка забруднена сполуками сірки (H_2S , SO_2): Fe, Zn, Pb, Ni?
21. Як відбивається на корозійній стійкості Свинцю підвищення твердості води?
22. Який механізм захисної дії олов'яного покриття на залізі?
23. Чому припої (сплави олова зі стібієм) менш корозійностійкі, ніж чисте Олово?
24. Чому олов'яні покриття широко використовуються у консервній промисловості?
25. Чому не можна довгий час зберігати продукти у відкритих консервних банках?

12.3. Індивідуальні завдання за темою: «Корозія металів»

12.3.1. Для металу, що наведений у запропонованому варіанті табл. 12.1: за допомогою реакцій описати корозійну поведінку у нейтральному ($\text{pH} = 7$), кислому ($\text{pH} = 3$) та лужному ($\text{pH} = 10$) середовищах у присутності кисню; визначити, контакт з яким з металів, наведених у графі 3 табл. 12.1, викликає найбільшу швидкість корозії основного металу.

Таблиця 12.1 – Варіанти завдань

Варіант	Метал	Контактуючі метали	Варіант	Метал	Контактуючі метали
1	Al	Cu, Mg, Ni	14	Ta	Mg, Cr, Sn
2	Ni	Fe, Mn, Bi	15	Fe	Al, Zn, Sb
3	Sn	Zn, Cu, Fe	16	Ag	Au, Hg, Cu
4	Zn	Fe, Mn, Cr	17	Be	Mn, Pd, Cd
5	Fe	Cu, Mn, Ni	18	Zn	Ni, Mg, Sn
6	Nb	V, Mn, Sb	19	Bi	Ag, Mn, Ni
7	Cr	Fe, Mn, Ag	20	Mo	Cu, Ni, Co
8	Cd	Cu, Mg, Pb	21	Co	Al, Ag, Bi
9	Mn	Ba, Cr, Ni	22	W	Cd, Pb, Cu
10	Zr	Ni, Al, Be	23	Pb	Al, Cd, Cu
11	Sb	Ag, Pd, Co	24	Cd	Mn, Cr, Bi
12	Mg	Ba, Al, Cr	25	Ni	Mg, Zn, Pb
13	V	Sn, Al, Mg	26	Cr	Mg, Fe, Ag

12.3.2. Визначити можливість руйнування металу, що наведений у запропонованому варіанті, з водневою та кисневою деполяризацією при заданих значеннях рН та концентрації іонів металу у корозійному середовищі (табл. 12.2). Проаналізувати вплив продуктів, що утворюються, на корозійну стійкість металу.

Таблиця 12.2 – Варіанти завдань

Варіант	Метал	Концентрація іонів металу, моль/л	рН середовища	Варіант	Метал	Концентрація іонів металу, моль/л	рН середовища
1	Ni	10^{-5}	6	14	Be	10^{-5}	2
2	Zn	10^{-2}	9	15	Cr	10^{-2}	7
3	Fe	10^{-4}	5	16	Co	10^{-1}	6
4	Cd	10^{-3}	4	17	Bi	10^{-1}	6
5	Al	10^{-5}	8	18	Zn	10^{-3}	1
6	Pb	10^{-6}	7	19	Fe	10^{-1}	3
7	Cr	10^{-4}	3	20	Ni	10^{-4}	2
8	Sn	10^{-5}	10	21	Pb	10^{-5}	1
9	Mn	10^{-3}	2	22	Cd	10^{-6}	7
10	Bi	10^{-6}	4	23	Sn	10^{-3}	5
11	Mg	10^{-2}	11	24	Mn	10^{-4}	3
12	Cu	10^{-5}	6	25	Al	10^{-2}	4
13	Ti	10^{-4}	1	26	Cu	10^{-4}	7

12.3.3. Для металу, що поданий у запропонованому варіанті табл. 12.3, визначити, який з наведених факторів спричиняє підвищення швидкості його корозії; підібрати метали для анодного та катодного покриттів; скласти рівняння анодної і катодної реакцій корозійного процесу, що має місце при порушенні суцільності покриттів у вологому повітрі ($pH = 7$).

Таблиця 12.3 – Варіанти завдань

Варіант	Метал	Фактори впливу	Варіант	Метал	Фактори впливу
1	Be	Підвищення pH середовища, зниження pH середовища, аерація розчину	14	Ti	Анодування, обробка содою, насичення середовища CO_2
2	Cr	Підвищення pH середовища, зниження pH середовища, обробка металу содою	15	Sb	Підвищення pH середовища, обробка Sb содою, аерація середовища
3	Co	Підвищення pH середовища, зниження pH середовища, деаерація середовища	16	Ag	Аерація середовища, зниження pH середовища, збільшення вмісту Cl^- іонів
4	Cu	Підвищення pH середовища, насичення середовища CO_2 , аерація середовища	17	Mg	Підвищення pH середовища, зниження pH середовища, збільшення твердості води
5	Zn	Підвищення pH середовища, зниження pH середовища, обробка Zn хроматами	18	W	Підвищення pH середовища, аерація середовища, насичення середовища CO_2
6	Fe	Деаерація середовища, збільшення концентрації Cu^{+2} у середовищі, насичення середовища CO_2	19	Nb	Анодування, обробка содою, присутність аніонів-окисників у середовищі
7	Ni	Підвищення pH середовища, зниження pH середовища, збільшення вмісту Cl^- іонів	20	Zr	Анодування, насичення середовища CO_2 , підвищення pH середовища
8	Pb	Збільшення твердості води, зниження pH середовища, насичення розчину киснем	21	V	Підвищення pH середовища, зниження pH середовища, збільшення вмісту Cl^- іонів
9	Cd	Насичення середовища CO_2 , насичення розчину киснем, зниження pH середовища	22	Mo	Насичення середовища CO_2 , підвищення pH середовища, обробка Mo содою

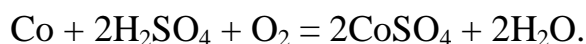
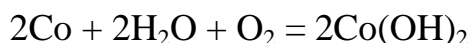
Продовження таблиці 12.3

Варіант	Метал	Фактори впливу	Варіант	Метал	Фактори впливу
10	Sn	Підвищення pH середовища, зниження pH середовища, деаерація середовища	23	Ta	Анодування, обробка содою, підвищення pH середовища
11	Mn	Обробка металу содою, зниження pH середовища, збільшення вмісту хлоридів	24	Pd	Збільшення твердості води, зниження pH середовища, насичення розчину киснем
12	Al	Обробка Al: $HNO_{3\text{конц}}$, розчином соди, хроматами	25	Fe	Підвищення pH середовища, зниження pH середовища, аерація середовища
13	Bi	Підвищення pH середовища, зниження pH середовища, аерація середовища	26	Al	Підвищення pH середовища, зниження pH середовища, аерація середовища

12.4. Розв'язання типових задач

Приклад 1. За допомогою реакцій описати корозійну поведінку Кобальту (Co) у нейтральному ($pH = 7$), кислому ($pH = 3$) та лужному ($pH = 10$) середовищах у присутності кисню; визначити, контакт з яким з металів: Cr, Sn, Cu, викликає найбільшу швидкість корозії основного металу.

Розв'язання. За даними таблиці стандартних електродних потенціалів (додатки) визначаємо електродний потенціал Кобальту: $E^0(\text{Co}^{+2}/\text{Co}) = -0,28 \text{ В}$. Значення цього потенціалу є меншим за потенціал відновлення Кисню у нейтральному та кислому середовищах. Таким чином, Кобальт буде корозійно руйнуватися у нейтральному та кислому середовищах:

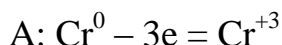


У лужному середовищі Кобальт проявляє корозійну стійкість, тому що не є амфотерним металом.

Для визначення небезпечного контакту Кобальту з наведеними у завданні металами, проаналізуємо співвідношення їх стандартних потенціалів.

Co – Cr

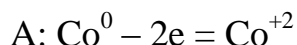
$$E^0, \text{В} \quad -0,28 \quad -0,74$$



$$\Delta E_1 = -0,28 - (-0,74) = 1,02 \text{ В};$$

Co – Sn

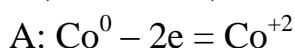
$$E^0, \text{В} \quad -0,28 \quad -0,14$$



$$\Delta E_2 = -0,14 - (-0,28) = 0,42 \text{ В};$$

Co – Cu

$$E^0, \text{В} \quad -0,28 \quad +0,34$$

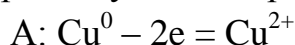


$$\Delta E_3 = 0,34 - (-0,28) = 0,62 \text{ В}$$

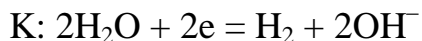
У першому контакті анодом є Cr, і він буде кородувати. У другому і третьому контакті кородувати буде Кобальт, тому що він є анодом. Але у третьому контакті ЕРС більша, тому цей контакт викликає найбільшу швидкість корозії Кобальту.

Приклад 2. Проаналізувати можливість корозії міді при $pH = 7$ з водневою та кисневою деполяризацією, якщо концентрація купрум(II)-іонів у корозійному середовищі складає 10^{-4} моль/л. Проаналізувати вплив продуктів, що утворюються, на корозійну стійкість металу.

Розв'язання. Схеми передбачуваних корозійних процесів



з водневою деполяризацією



Потенціал анодної реакції згідно з (11.7)

$$E_a = 0,34 + (0,059/2)\lg 10^{-4} = 0,34 - 0,12 = 0,22 \text{ В.}$$

Потенціал катодної реакції відновлення Водню (12.13)

$$E_k = -0,0597 = -0,42 \text{ В.}$$

За розрахунками $E_k < E_a$, отже, корозія Міді з водневою деполяризацією при $pH = 7$ неможлива.

Потенціал катодної реакції відновлення Кисню (12.14)

$$E_k = 1,23 - 0,0597 = 0,8 \text{ В.}$$

У даному випадку $E_k > E_a$, отже, Мідь буде кородувати в середовищі з $pH = 7$ лише з кисневою деполяризацією.

Внаслідок перебігу катодної реакції у середовищі з'являються гідроксид-іони OH^- . Вони утворюють з іонами Cu^{2+} нерозчинний $\text{Cu}(\text{OH})_2$, який вкриває поверхню металу і певною мірою захищає його від корозії.

Приклад 3. Для заліза визначити, який з факторів сприяє підвищенню швидкості його корозії: зниження рН середовища; збільшення рН середовища; аерація середовища. Підібрати метали для анодного та катодного покриттів; скласти рівняння анодної і катодної реакцій корозійного процесу, що має місце при порушенні суцільності покриттів у вологому повітрі (рН = 7).

Розв'язання. У кислому середовищі (зниження рН) метали кородують більш інтенсивно, ніж у нейтральному, тому цей фактор підсилює швидкість корозії заліза. Підвищення рН середовища, тобто його лужності, не може збільшувати швидкість корозії, тому що залізо не є амфотерним металом. Аерація, тобто збільшення вмісту Кисню у корозійному середовищі, підсилює швидкість корозії, тому що катодна реакція з кисневою деполяризацією перебігає при більш позитивних потенціалах.

Для анодного покриття вибираємо більш активний метал, наприклад Цинк, а для катодного – менш активний, наприклад Олово.

Fe – Zn		Fe – Sn	
$E^0, \text{В}$	-0,44 -0,74	-0,44 -0,14	
A:	$\text{Zn}^0 - 2e = \text{Zn}^{+2}$	A:	$\text{Fe}^0 - 2e = \text{Fe}^{+2}$
K:	$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	K:	$2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4e = 4\text{OH}^-$

ДОДАТКИ

Додаток А

ТЕРМОДИНАМІЧНІ КОНСТАНТИ ДЕЯКИХ РЕЧОВИН

(к – кристалічна речовина; р – рідка речовина;
г – газоподібна речовина; р-н-розчин)

Речовина	$\Delta_f H^0_{298},$ кДж/моль	$\Delta_f G^0_{298},$ кДж/моль	$S^0_{298},$ Дж/(моль·К)
1	2	3	4
As (г)	–	–	187,9
As (к)	0	0	62,8
As ₂ O ₃ (к)	–2050,2	–1958,1	133,9
Ag (г)	284,9	246,1	172,9
Ag (к)	0	0	42,6
Ag ⁺ (р)	105,6	77,1	72,8
AgBr (к)	–100,7	–97,2	107,1
AgCl (к)	–127,1	–109,8	96,1
AgCN (к)	145,9	156,9	107,2
[Ag(CN) ₂] [–] (г)	–	–	307,9
[Ag(CN) ₂] [–] (р)	–	–301,7	201,3
Ag ₂ CrO ₄ (к)	–721,3	–635,1	217,6
AgF (к)	–206,0	–187,9	83,7
AgI (к)	–61,9	–66,4	115,5
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺ (р)	–	–17,6	246,3
AgNO ₃ (к)	–124,5	–33,6	140,9
Ag ₂ O (к)	–31,1	–11,3	121,0
Ag ₂ S (к)	–32,8	–40,8	144,0
Ag ₂ SO ₄ (к)	–717,2	–619,6	199,8
Al (г)	326,3	288,7	164,4
Al (к)	0	0	28,4
Al ³⁺ (р)	–530,0	–490,5	–301,0
AlBr ₃ (к)	–513,4	–490,6	108,2
Al ₄ C ₃ (к)	–209,0	–196,0	89,0

Продовження додатка А

1	2	3	4
AlCl_3 (к)	-704,2	-628,6	109,3
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (к)	-2693,4	-2262,8	318,2
AlF_3 (к)	-1510,0	-1432,0	66,5
$[\text{AlF}_6]^{3-}$ (р)	-2519,2	-2276,4	24,0
AlH_3 (к)	-11,4	46,4	30,0
AlI_3 (к)	-308,0	-304,0	189,5
AlN (к)	-318,0	-287,4	20,2
$\text{Al}(\text{OH})_3$ (к)	-1315,0	-1157,0	70,1
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ (р)	-1507,4	-1307,5	89,7
Al_2O_3 (к)	-1676,0	-1582,0	50,9
AlSb (к)	-96,2	—	69,0
Al_2S_3 (к)	-723,4	-492,5	96,0
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (к)	-3442,2	-3101,0	239,2
Ar (г)	0	0	154,7
As (г)	288,7	142,2	175,1
As (сірий, к)	0	0	36,6
AsBr_3 (к)	-197,5	-161,7	159,0
AsCl_3 (г)	-305,0	-268,4	212,5
AsF_3 (г)	-920,7	-907,7	289,0
AsF_5 (г)	-1236,8	-1172,8	—
AsH_3 (к)	66,4	68,9	223,0
AsI_3 (к)	-58,2	-65,8	163,6
AsO_4^{3-} (р)	-880,0	-648,0	-163,0
As_4O_6 (к)	-1331,6	-1178,8	245,0
As_2O_5 (к)	-924,9	-782,4	165,4
H_3AsO_3 (р)	-747,2	-640,5	179,3
H_3AsO_4 (р)	-902,5	-765,7	205,0
As_2S_3 (к)	-159,0	-158,0	163,6
At (г)	97,2	59,6	187,0
At_2 (г)	87,9	37,5	276,1

Продовження додатка А

1	2	3	4
At ⁻ (Г)	-178,7	-202,5	175,4
Au (Г)	365,3	-325,6	180,4
Au (К)	0	0	47,4
AuBr ₃ (К)	-53,5	-24,7	155,0
[AuBr ₄] ⁻ (Р)	—	-159,41	313,8
AuCl (К)	-36,4	-14,6	85,2
AuCl ₃ (К)	-118,4	-53,6	164,4
[AuCl ₄] ⁻ (Р)	-322,4	-235,8	268,5
[Au(CN) ₂] ⁻ (Р)	—	269,5	123,4
AuF ₃ (К)	-348,5	-297,5	114,2
Au(OH) ₃ (К)	-477,8	-349,8	121,0
Au ₂ O ₃ (К)	-13,0	78,7	134,3
B (Г)	544,0	517,6	163,3
B (К)	0	0	5,8
BBr ₃ (К)	—	-237,5	228,5
BCl ₃ (Р)	-427,1	-387,2	206,0
BF ₃ (Г)	-1137,0	-1120,0	254,4
[BF ₄] ⁻ (Р)	-1572,6	-1438,0	176,4
B ₂ H ₆ (Г)	38,5	89,6	232,0
BN (К)	-252,8	-226,8	14,8
[B(OH) ₄] ⁻ (Р)	-1354,0	-1153,7	101,1
B ₂ O ₃ (аМ)	-1254,0	-1193,7	80,8
HBO ₂ (К)	-795,0	-736,1	240,2
H ₃ BO ₃ (К)	-1094,0	-968,8	88,7
B ₂ S ₃ (К)	-252,0	-238,1	106,3
Ba (Г)	174,6	144,8	170,1
Ba (К)	0	0	67,0
Ba ²⁺ (Р)	-538,0	-561,0	9,6
BaBr ₂ (К)	-756,5	-732,0	150,0
BaCO ₃ (К)	-1219,0	-1139,0	112,0

Продовження додатка А

1	2	3	4
BaCl ₂ (к)	–859,1	–811,4	126,0
Ba(ClO ₃) ₂ (к)	–	–556,9	234,3
Ba(ClO ₄) ₂ (к)	–856,0	–535,6	255,2
BaCrO ₄ (к)	–1368,0	–1325,2	155,6
BaF ₂ (к)	–1200,0	–1149,0	96,2
BaI ₂ (к)	–605,4	–619,0	167,0
Ba(NO ₃) ₂ (к)	–991,0	–795,0	214,0
BaO (к)	–558,1	–528,4	70,3
BaO	–629,7	–587,9	65,7
Ba(OH) ₂ (к)	–950,0	–886,0	124,0
Ba ₃ (PO ₄) ₂ (к)	–3960,2	–3951,4	355,6
BaS (к)	–460,5	–456,0	78,3
BaSO ₄ (к)	–1465,0	–1353,0	132,0
BaSiO ₃ (к)	–1590,1	–1525,9	109,6
Ba ₂ SiO ₄ (к)	–2265,6	–2145,6	176,1
BaTiO ₃ (к)	–1663,6	–1574,9	108,0
Be (г)	326,5	288,8	136,2
Be (к)	0	0	9,5
Be ²⁺ (р)	–	–381,2	–196,6
BeBr ₂ (к)	–330,0	–354,0	103,0
Be ₂ C (к)	–90,8	–88,3	16,3
BeCO ₃ (к)	–982,0	–944,7	67,3
BeCl ₂ (к)	–494,0	–468,0	63,0
BeF ₂ (к)	–1010,0	–941,0	45,0
BeH ₂ (к)	125,0	115,7	173,0
BeI ₂ (к)	–165,0	–210,0	130,0
BeO (к)	–598,0	–582,0	14,1
Be(OH) ₂ (к)	–907,0	–818,0	55,6
BeSO ₄ (к)	–1197,0	–1088,0	90,0
Bi (г)	207,1	159,6	186,9
Bi (к)	0	0	56,9

Продовження додатка А

1	2	3	4
Bi^{3+} (р)	81,0	91,9	-175,0
BiCl_3 (к)	-379,0	-313,1	172,0
$[\text{BiCl}_4]^-$ (к)	–	-482,1	–
BiI_3 (к)	-108,9	-175,4	234,0
BiOCl (к)	-371,4	-231,2	102,6
Bi_2O_3 (к)	-577,8	-497,3	151,0
$\text{Bi}(\text{OH})_3$ (к)	-711,8	-580,3	118,0
Bi_2S_3 (к)	-155,6	-152,9	200,4
$\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ (к)	-2554,0	-2583,3	–
Br (г)	111,8	82,4	186,9
Br^- (г)	-218,9	-238,7	163,4
Br^- (р)	-131,2	-107,1	83,3
Br_2 (г)	30,9	3,1	245,5
Br_2 (р)	0	0	152,2
BrF (г)	-42,4	-57,7	228,9
BrF_3 (р)	-303,1	-242,9	178,1
BrF_5 (г)	-428,9	-350,3	319,2
$[\text{BrO}_3]^-$ (р)	-40,2	1,8	101,1
HBr (г)	-34,1	-51,2	198,6
HBrO (р)	-112,97	-82,4	142,3
C (г)	712,5	669,7	158,0
C (алмаз, к)	1,8	2,8	2,4
C (графіт, к)	0	0	5,7
CBr_4 (г)	79,5	66,9	230,1
CCl_4 (г)	-102,9	-60,6	309,7
CCl_4 (р)	-135,4	-64,7	214,6
CF_4 (г)	-933,7	-888,0	216,6
CH_4 (г)	-74,9	-50,8	186,2
Cl_4 (г)	–	260,9	391,8
CN^- (р)	151,2	171,6	96,4
CO (г)	-110,5	-137,1	197,5

Продовження додатка А

1	2	3	4
COCl_2 (г)	-220,3	-266,9	283,9
COF_2 (г)	-634,2	-619,2	258,5
CO_2 (г)	-393,5	-394,4	213,1
CO_3^{2-} (р)	-676,3	-528,1	-54,9
CS_2 (р)	88,7	64,4	151,0
HCN (р)	-109,6	-125,6	113,2
HCO_3^- (р)	-691,1	-587,1	95,0
H_2CO_3 (р)	-699,5	-619,2	187,4
Ca (г)	177,3	143,6	154,8
Ca (к)	0	0	41,6
Ca^{2+} (р)	-543,0	-553,0	-55,2
$\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$ (к)	-2327,9	-2210,2	144,3
$\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ (к)	-2031,0	-1924,2	105,2
CaBr_2 (к)	-674,9	-656,1	130,0
$\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (к)	-2507,9	-2118,9	304,7
CaC_2 (к)	-62,8	-67,8	70,3
CaCO_3 (к, кальцит)	-1206,9	-1128,8	92,6
CaCl_2 (к)	-795	-750,2	113,6
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (к)	-2599,6	-2198,9	285,1
CaCrO_4 (к)	-1380,0	-1308,8	133,9
$\text{Ca}(\text{CrO}_2)_2$ (к)	-2068,6	-1936,4	120,9
CaF_2 (к)	-1214,6	-1161,9	68,9
$\text{Ca}(\text{HPO}_4)$ (к)	-1815,6	-1682,4	111,5
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (к)	-2405,2	-2156,2	189,6
CaH_2 (к)	-188,7	-149,8	42,0
CaI_2 (к)	-534,7	-529,0	142,0
CaMoO_4 (к)	—	-1446,4	—
Ca_3N_2 (к)	-431,8	-368,6	105,0
CaO (к)	-635,5	-604,2	39,7
CaO_2 (к)	-651,7	-598,0	43,1

Продовження додатка А

1	2	3	4
Ca(OH)_2 (к)	-986,6	-896,8	76,1
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (к)	-4123,6	-3887,6	236,0
CaS (к)	-482,7	-477,7	56,5
$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (к)	-1577,8	-1437,8	130,6
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (к)	-2024,0	-1798,7	194,3
CaSiO_3 (к)	-1636,0	-1550,8	82,0
CaTiO_3 (к)	-1654,8	-1596,4	—
CaWO_4 (к)	-1638,6	-1533,9	151,0
Cd (г)	111,9	77,4	167,7
Cd (к)	0	0	51,8
Cd^{2+} (р)	-72,4	-77,7	-70,9
CdBr_2 (к)	-315,3	-295,8	138,8
CdCO_3 (к)	-754,6	-674,5	96,7
CdCl_2 (к)	-390,8	-343,2	115,3
CdF_2 (к)	-700,4	-649,5	84,0
CdI_2 (к)	-204,2	-201,3	158,3
$\text{Cd(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (к)	-1653,2	-1236,5	393,0
$\text{Cd(NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (к)	—	-748,9	—
CdO (к)	-200,0	-229,3	54,8
Cd(OH)_2 (к)	-561,5	-473,8	93,0
Cd(OH)_4^{2-} (к)	—	-755,0	—
CdS (к)	-156,9	-153,2	71,1
CdSO_4 (к)	-934,4	-823,9	123,1
Cl (г)	121,3	105,3	165,1
Cl^- (г)	-233,6	-239,9	153,2
Cl^- (р)	-167,2	-131,4	56,5
Cl_2 (г)	0	0	222,9
ClF (г)	-49,9	-51,4	217,8
ClF_3 (р)	-157,7	-117,8	281,5
ClO^- (р)	-110,1	-36,6	33,0

Продовження додатка А

1	2	3	4
ClO_2 (г)	105,0	122,3	257,0
ClO_2^- (р)	-69,0	14,6	100,4
ClO_3^- (р)	-98,3	-2,6	163,2
ClO_4^- (р)	-131,4	-10,8	180,7
Cl_2O (г)	75,7	93,0	266,2
Cl_2O_7 (г)	286,6	399,1	—
Cl_2O_7 (р)	251	—	—
HCl (г)	-91,8	-94,8	186,8
HCl (р)	-166,9	-131,2	56,5
HClO (р)	-124,3	-79,6	129,0
HClO_4 (р)	-34,5	84,3	188,0
Co (г)	424,7	380,2	179,4
Co (к)	0	0	30,0
Co^{2+} (р)	-59,4	-53,6	-113,0
Co^{3+} (р)	94,2	129,8	-285,2
CoBr_2 (к)	-223,8	-210,5	135,6
CoCO_3 (к)	-722,6	-651,0	—
CoCl_2 (к)	-325,5	-282,4	106,3
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (к)	—	-1735,9	—
CoI_2 (к)	-102,1	-97,5	158,2
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (к)	—	-241,4	—
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (к)	—	-221,3	333,6
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (к)	-430,5	-230,5	192,0
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (к)	-1655,6	—	—
CoO (к)	-239,3	-213,4	43,9
Co_3O_4 (к)	-879,0	-761,5	102,9
CoOOH (к)	-541,0	-456,1	82,0
$\text{Co}(\text{OH})_3$ (к)	-730,5	-596,6	83,7
CoS (к)	-80,8	-82,8	67,4
CoSO_4 (к)	-868,2	-761,9	113,4

Продовження додатка А

1	2	3	4
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\kappa)$	–	–2453,5	406,1
Cr (г)	397,5	352,6	174,2
Cr (κ)	0	0	23,6
Cr^{2+} (р)	–139,0	–183,4	41,9
Cr^{3+} (р)	–236,1	–223,2	–215,6
$\text{Cr}(\text{CO})_6$ (г)	–1005,8	–950,6	487,6
$\text{Cr}(\text{CO})_6$ (κ)	–1077,4	–970,4	314,0
CrCl_2 (κ)	–395,4	–356,3	115,7
CrCl_3 (κ)	–570,3	–500,7	124,7
CrF_3 (κ)	–1159,0	–1089,3	94,1
CrF_6 (κ)	–	–1090,1	–
CrN (κ)	–123,4	–103,5	52,7
CrO_3 (κ)	–585,8	–506,3	72,0
Cr_2O_3 (κ)	–1140,6	–1059,0	81,2
CrO_4^{2-} (р)	–882,2	–739,9	54,0
CrO_7^{2-} (р)	–1491,9	–1305,4	270,6
CrO_2Cl_2 (під)	–598,7	–524,7	209,2
$\text{Cr}(\text{OH})_2$ (κ)	–677,8	–587,9	81,2
$\text{Cr}(\text{OH})_3$ (κ)	–1000,0	–849,0	80,3
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (κ)	–3308,0	–2984,0	288,0
Cs (г)	78,1	50,9	175,5
Cs (κ)	0	0	84,4
Cs^+ (р)	–247,7	–282,0	133,1
CsBr (κ)	–394,6	–383,3	121,0
Cs_2CO_3 (κ)	–	–1039,0	188,7
CsCl (κ)	–433,0	–404,2	90,0
CsF (κ)	–530,9	–505,4	79,0
CsH (κ)	–49,9	–29,3	79,0
CsI (κ)	–351,3	–333,5	130,0
CsNO_3 (κ)	–494,2	–395,0	49,0

Продовження додатка А

1	2	3	4
Cs_2O (к)	-317,6	-274,5	123,8
Cs_2O_2 (к)	-402,5	-327,2	118,0
CsOH (к)	-406,7	-362,3	93,3
CsO_2 (к)	-289,5	-211,3	—
Cs_2S (к)	-364,0	-326,0	146,0
Cs_2SO_4 (к)	-1642,6	-1300,0	205,9
Cu (г)	339,3	299,7	166,3
Cu (к)	0	0	33,2
Cu^+ (р)	71,6	50,2	39,3
Cu^{2+} (р)	67,0	65,6	-92,8
CuBr (к)	-103,5	-99,6	96,1
CuBr_2 (к)	-143,0	-131,1	146,0
CuCO_3 (к)	-595,4	-518,3	88,0
CuCl (к)	-137,3	-120,1	87,0
CuCl_2 (к)	-215,6	-171,4	108,1
$[\text{CuCl}_2]^-$ (р)	-277,6	-244,6	211,0
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (к)	-818,6	-660,1	190,6
CuF_2 (к)	-537,6	-487,8	68,6
CuI (к)	-68	-69,7	96,7
CuI_2 (к)	—	-11,7	163,2
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ (р)	—	-30,5	117,7
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (р)	—	-111,5	280,5
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (к)	-305,3	-117,2	192,5
CuO (к)	-162,0	-129,4	42,6
Cu_2O (к)	-173,2	-150,5	92,9
$\text{Cu}(\text{OH})_2$ (к)	-444,3	-359,4	84,0
$[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ (р)	-894,3	-658,2	43,3
$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ (к)	-1051,0	-900,9	211,6
Cu_2O (к)	-173,2	-150,5	92,9
$\text{Cu}(\text{OH})_2$ (к)	-444,3	-359,4	84,0
CuS (к)	-53,1	-53,6	66,5

Продовження додатка А

1	2	3	4
CuSO_4 (к)	-770,9	-661,8	109,0
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (к)	-2279,4	-1879,9	300,0
F (г)	79,5	62,4	158,7
F^- (г)	-259,7	-266,6	145,5
F^- (р)	-331,7	-277,9	-13,8
F_2 (г)	0	0	202,9
HF (г)	-270,9	-272,8	173,7
HF (р)	-320,1	-296,9	—
$[\text{HF}_2]^-$ (р)	-642,3	-576,7	113,6
Fe (г)	416,3	370,7	180,4
Fe (к)	0	0	27,2
Fe^{2+} (р)	-87,2	-79,0	-131,0
Fe^{3+} (р)	-46,4	-4,5	-309,2
FeBr_2 (к)	-251,4	-239,6	140,0
FeBr_3 (к)	-269,0	-246,0	184,0
Fe_3C (к)	25,0	18,8	108,0
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (р)	635,1	803,8	267,8
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (р)	530,1	769,4	92,1
FeCO_3 (к)	-738,2	-665,1	95,4
$\text{Fe}(\text{CO})_5$ (к)	-764,0	-695,2	338,0
FeCl_2 (к)	-341,8	-302,4	118,0
FeCl_3 (к)	-396,2	-340,2	145,6
FeO (к)	-264,8	-244,3	60,8
Fe_2O_3 (к)	-822,2	-740,3	87,4
Fe_3O_4 (к)	-1117,1	-1014,2	146,2
$\text{Fe}(\text{OH})_2$ (к)	-561,7	-479,7	88,0
$[\text{Fe}(\text{OH})_4]^{2-}$ (р)	—	-770,4	—
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ (к)	-826,6	-699,6	105,0
FeS (к)	-100,4	-100,8	60,3
FeS (пирит,к)	-163,2	-151,8	52,9
FeSO_4 (к)	-929,5	-825,5	21,0

Продовження додатка А

1	2	3	4
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (к)	-3016,0	-2512,0	409,1
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (к)	-2584,0	-2253,0	282,8
FeSiO_3 (к)	-1195,8	-1118,3	93,99
FeTiO_3 (ільменіт)	-1254,0	-1173,2	142,7
Ga (г)	271,7	233,2	—
Ga (к)	0	0	41,1
Ga^{3+} (р)	-215,8	-161,8	-327,6
GaCl_3 (к)	-524,7	-492,8	133,4
GaF_3 (к)	—	-941,4	83,7
Ga_2O_3 (к)	-1089,0	-998,2	—
$\text{Ga}(\text{OH})_3$ (к)	-1014,6	-831,8	84,9
$[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}$ (р)	—	-1431,0	—
GaP (к)	-121,7	—	—
Ga_2S_3 (к)	-569,0	—	—
GaSb (к)	-41,5	-38,2	80,8
Ge (г)	376,5	335,8	167,7
Ge (к)	0	0	31,3
GeCl_4 (г)	-504,6	-466,0	347,7
GeCl_4 (р)	-569,0	-497,0	251,0
GeF_4 (г)	-1190,0	-1150,0	303,0
GeH_4 (г)	90,8	113,2	217,1
GeH_6 (г)	159,4	—	—
GeO (к)	-255,0	-226,8	50,2
GeO_2 (к)	-554,7	-500,8	55,3
GeS (к)	-70,1	-71,0	66,0
GeS_2 (к)	-38,4	-39,9	78,3
GeSe (к)	-82,4	-84,0	79,0
H (г)	218,0	203,3	114,6
H^+ (г)	1536,2	1517,0	108,8
H^+ (р)	0	0	0
H_2 (г)	0	0	130,5

Продовження додатка А

1	2	3	4
He (г)	0	0	126,0
Hf (г)	702,9	656,9	186,8
Hf (к)	0	0	43,6
HfC (к)	-217,2	-205,6	40,1
HfCl ₄ (к)	-990,0	-901,0	191,0
HfF ₄ (к)	-1930,0	-1830,0	113,0
HfO ₂ (к)	-1117,5	-1061,1	59,3
Hf(OH) ₄ (к)	–	-361,9	–
Hg (г)	63,1	31,9	174,9
Hg (р)	0	0	75,9
Hg ²⁺ (р)	173,6	164,8	25,2
Hg ₂ ²⁺ (р)	171,9	153,7	82,2
HgBr ₂ (к)	-169,9	-155,5	179,8
Hg ₂ Br ₂ (к)	-207,1	-181,3	217,7
HgCO ₃ (к)	-553,3	-468,6	184,1
HgCl ₂ (к)	-228,2	-180,9	140,0
Hg ₂ Cl ₂ (к)	-265,1	-210,8	192,8
HgI ₂ (к)	-105,4	-103,1	184,1
Hg(NO ₃) ₂ (к)	-226,0	–	–
Hg(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O(к)	–	-536,6	–
HgO (к)	-90,9	-58,4	70,3
Hg ₂ O (к)	-91,3	-55,4	130,2
HgS (к)	-59,0	-51,4	82,0
HgSO ₄ (к)	-707,9	-590,0	136,4
Hg ₂ SO ₄ (к)	-744,7	-627,5	200,7
I (г)	106,3	69,5	178,8
I ⁻ (г)	-195,0	-221,0	167,4
I ⁻ (р)	-55,9	-51,7	109,4
I ₂ (г)	62,4	19,4	260,6
I ₂ (к)	0	0	116,2

Продовження додатка А

1	2	3	4
ICl (г)	17,4	-5,8	247,4
ICl ₃ (к)	-88,3	-22,1	167,2
IF (г)	-125,0	-127,1	235,9
IF ₅ (к)	-834,3	-763,9	328,9
IO ₃ ⁻ (р)	-230,1	-135,6	115,9
HI (г)	26,6	1,8	206,5
HI (к)	-55,2	-51,5	111,3
H ₅ IO ₆ (р)	-761,5	—	—
In (г)	—	203,5	173,7
In (к)	0	0	57,8
In ³⁺ (р)	-182,4	-98,4	-253,7
InAs (к)	-25,9	-24,2	41,0
InCl (к)	-186,2	-164,0	95,0
InCl ₃ (к)	-537,2	-460,0	138,0
In ₂ O ₃ (к)	-925,9	-831,9	107,9
In(OH) ₃ (к)	-760,0	-761,6	106,7
InP (к)	88,7	77,0	31,1
In ₂ (SO ₄) ₃ (к)	-2725,5	-2385,7	302,1
InSb (к)	-15,4	-14,1	88,3
Ir (г)	627,6	580,8	178,4
Ir (к)	0	0	35,5
IrCl ₃ (к)	-242,7	-198,7	150,6
IrF ₆ (г)	-544,0	-458,7	357,7
IrO ₂ (к)	-243,0	-188,4	59,0
IrS ₂ (к)	-125,6	—	105,5
K (г)	89,2	60,7	160,2
K (к)	0	0	71,5
K ⁺ (р)	-251,2	-281,3	102,5
K[Ag(CN) ₂] (к)	—	35,9	142,2
K[AlH ₄] (к)	-166,5	-99,5	128,8

Продовження додатка А

1	2	3	4
K[BF ₄](к)	–1881,5	–1778,2	50,2
K[BH ₄] (к)	–948,8	–159,4	106,2
K ₂ B ₄ O ₇ (к)	–3334,2	–2998,8	187,4
KBr (к)	–392,5	–378,8	95,9
KBrO ₃ (к)	–332,2	–243,5	149,2
KCN (к)	–112,5	–103,9	137,0
K ₂ CO ₃ (к)	–1146,1	–1059,8	156,3
KCl (к)	–435,9	–408,0	82,6
KClO ₃ (к)	–391,2	–289,9	143,0
KClO ₄ (к)	–430,1	–300,4	151,0
K ₂ CrO ₄ (к)	–1382,8	–1286,0	193,0
K ₂ Cr ₂ O ₇ (к)	–2033,0	–1866,0	291,2
KF (к)	–567,4	–537,7	66,6
KH (к)	–63,4	–34,0	50,2
KHCO ₃ (к)	–959,3	–860,6	128,7
KHF ₂ (к)	–928,5	–860,6	104,6
KI (к)	–327,6	–324,1	110,8
KIO ₃ (к)	–508,4	–425,5	151,5
KIO ₄ (к)	–464,9	–391,2	157,7
KMnO ₄ (к)	–813,4	–713,8	171,7
K ₂ MnO ₄ (к)	–1184,1	–	–
KN ₃ (к)	1,4	77,0	86,0
KNO ₂ (к)	–370,3	–218,6	117,0
KNO ₃ (к)	–493,2	–393,1	132,9
KOH (к)	–425,8	–380,2	79,3
KOH (р)	–477,3	–440,5	91,6
KO ₂ (к)	–280,0	–209,0	46,9
K ₂ O (к)	–363,2	–322,1	94,1
K ₂ O ₂ (к)	–495,8	–429,8	113,0
K ₂ [PtCl ₆] (к)	–	–1107,9	329,7

Продовження додатка А

1	2	3	4
KReO ₄ (κ)	–1100,3	–995,7	167,7
K ₂ S (κ)	–428,4	–404,2	111,3
K ₂ SO ₃ · 2H ₂ O (κ)	–1116,7	–1025,0	156,5
K ₂ SO ₄ (κ)	–1433,7	–1316,4	175,7
K ₄ [Fe(CN) ₆] · 3H ₂ O (κ)	–1423,8	–1097,5	598,0
K ₃ [Fe(CN) ₆] (κ)	–173,2	–51,9	420,1
K ₂ TiO ₃ (κ)	–1609,2	–	237,2
Kr (Γ)	0	0	164,0
La (Γ)	416,7	379,4	182,3
La (κ)	0	0	57,3
LaCl ₃ (κ)	–1070,7	–1028,8	144,3
La ₂ O ₃ (κ)	–1793,1	–1705,8	128,4
La ₂ (SO ₄) ₃ (κ)	–3932,1	–3598,2	–
Li (Γ)	160,5	127,4	139,6
Li (κ)	0	0	28,6
Li[AlH ₄] (κ)	–117,0	–48,4	87,9
LiBr (κ)	–350,3	–338,9	66,9
LiCl (κ)	–408,3	–384,0	59,3
LiF (κ)	–612,1	–584,1	35,9
LiFeO ₂ (κ)	–729,02	–672,8	75,3
LiH (κ)	–90,7	–68,5	20,0
LiI (κ)	–271,1	–266,9	75,7
LiOH (κ)	–487,2	–442,2	42,8
LiOH (p)	–508,7	–	–
Li ₂ CO ₃ (κ)	–1215,6	–1132,4	90,4
LiNO ₃ (κ)	–482,3	–389,5	105,0
Li ₂ O (κ)	–595,8	–562,1	37,9
Li ₂ SO ₄ (κ)	–1434,4	–1324,7	113,0
Mg (Γ)	146,4	111,9	148,5
Mg (κ)	0	0	32,7

Продовження додатка А

1	2	3	4
Mg^{2+} (р)	-467,0	-455,1	138,0
MgBr_2 (к)	-517,6	—	117,0
$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (к)	-2407,0	-2054,0	397,0
MgCO_3 (к)	-1113,0	-1029,3	65,7
MgCl_2 (к)	-641,1	-591,6	26,9
MgF_2 (к)	-1113,0	-1071,0	57,2
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (к)	-2499,6	-2115,6	366,0
MgO (к)	-601,8	-569,6	26,9
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ (к)	-924,7	-833,7	63,1
MgSO_4 (к)	-1301,4	-1158,7	91,6
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (к)	-3384,0	-2868,0	—
Mn (г)	279,2	237,0	173,6
Mn (к)	0	0	32,0
Mn^{2+} (р)	-223,0	-227,6	-74,9
MnCO_3 (к)	-881,7	-811,4	109,5
MnCl_2 (к)	-481,2	-440,4	118,2
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (к)	-1687,4	-1426	311,5
MnO (к)	-385,1	-363,3	61,5
MnO_2 (к)	-521,5	-466,7	53,1
$\text{Mn}(\text{OH})_2$ (к)	-700,0	-618,7	94,9
Mn_3O_4 (гаусманит,к)	-1387,6	-1282,9	154,8
MnO_4^- (р)	-542,7	-449,4	191,2
Mn_2O_7 (к)	-728,4	-543,9	—
MnSO_4 (к)	-1066,7	-959,0	112,5
Mo (г)	659,0	604,9	181,8
Mo (к)	0	0	28,6
$\text{Mo}(\text{CO})_6$ (к)	-983,2	-878,6	327,0
MoCl_2 (к)	-288,7	-144,8	119,2
MoCl_3 (к)	-393,0	-204,0	138,0
MoCl_4 (к)	-479,5	-391,6	180,0

Продовження додатка А

1	2	3	4
MoCl ₅ (κ)	–526,8	–420,6	230,0
MoF ₆ (κ)	–1585,4	–1473,0	259,7
MoO ₂ (κ)	–589,1	–533,2	46,3
MoO ₃ (κ)	–745,2	–668,1	77,7
MoO ₄ ^{2–} (p)	–996,6	–915,5	58,6
H ₂ MoO ₄ (κ)	–1046,1	–950,0	–159,0
Mo ₂ C (κ)	–46,0	–46,9	–
MoS ₂ (κ)	–248,1	–239,2	62,6
N (Γ)	472,8	455,5	153,2
N ₂ (Γ)	0	0	199,9
NF ₃ (Γ)	–126,0	–84,4	260,6
NH ₂ OH (κ)	–115,0	–17,4	66,5
NH ₂ OH (p)	–98,3	–23,4	167,4
NH ₃ (Γ)	–46,2	–16,7	192,6
NH ₄ ⁺ (p)	–132,4	–79,5	114,4
(NH ₄) ₂ Al ₂ (SO ₄) ₄ × × 4H ₂ O (κ)	–5946,9	–4938,5	686,2
NH ₄ Br (κ)	–270,1	–174,7	112,9
NH ₄ CNS (κ)	–82,0	10,5	261,1
NH ₄ Cl (κ)	–314,2	–203,2	95,8
NH ₄ ClO ₄ (κ)	–295,9	–88,8	184,3
NH ₄ NO ₂ (p)	–237,4	–116,8	253,7
NH ₄ NO ₃ (κ)	–365,4	–183,8	151,0
(NH ₄) ₂ SO ₄ (κ)	–1180,0	–901,3	220,0
(NH ₄) ₂ CrO ₄ (κ)	–1182,4	–995,8	167,8
(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ (κ)	–1799,1	–	–
NH ₄ VO ₃ (κ)	–1051,0	–886,2	140,6
NO (Γ)	90,3	86,6	210,6
NOBr (Γ)	82,2	82,4	273,5
NOCl (Γ)	52,5	66,9	261,5

Продовження додатка А

1	2	3	4
NOF (г)	-66,5	-51,0	247,9
NOI (г)	100,0	92,4	282,8
NO ₂ (г)	33,0	51,5	240,2
NO ₂ Cl (г)	12,6	54,4	272,0
NO ₂ F (г)	-108,8	-66,5	260,2
NO ₃ ⁻ (р)	-207,5	-111,7	147,3
NO ₃ F (г)	10,5	73,6	292,8
N ₂ H ₄ (г)	95,4	159,3	238,4
N ₂ H ₄ (р)	50,50	149,2	121,4
N ₂ O (г)	82,1	104,2	220,0
N ₂ O ₃ (г)	83,3	140,6	307,3
N ₂ O ₄ (ж)	19,1	98,0	209,3
N ₂ O ₅ (к)	-42,7	114,2	178,4
HN ₃ (г)	294,0	328,0	238,9
HN ₃ (р)	—	327,2	140,6
HNO ₂ (р)	-119,2	-55,6	152,7
HNO ₃ (г)	-135,1	-74,8	266,9
HNO ₃ (р)	-174,1	-80,8	156,6
Na (г)	108,3	77,3	153,6
Na (к)	0	0	51,5
Na (р)	2,5	10,5	57,9
Na ⁺ (г)	606,1	575,6	147,9
Na ⁺ (р)	-239,9	-262,1	58,9
Na[AlCl ₄](к)	-1142,8	-1041,8	188,3
Na[AlH ₄](к)	-114,5	-48,5	123,9
NaAlO ₂ (к)	-1132,2	-1066,3	70,4
NaAlSiO ₄ (к, нефелин)	-4051,5	-1960,7	124,3
NaBH ₄ (к)	-183,3	-119,5	101,3
NaBO ₂ (к)	-1059,0	-922,8	73,4

Продовження додатка А

1	2	3	4
NaBr (к)	–361,4	–349,3	86,8
NaBrO ₃ (к)	–342,8	–252,6	130,5
NaCN (к)	–89,8	–80,4	118,5
NaCNO (к)	–93,6	–81,4	124,9
NaCNS (к)	–410,0	–362,4	113,0
NaCl (к)	–189,4	–201,3	229,7
NaCl (к)	–411,1	–384,0	72,1
NaClO ₃ (к)	–365,4	–275,0	129,7
NaClO ₄ (к)	–382,8	–282,0	140,0
NaF (к)	–573,6	–543,3	51,3
NaF · HF (к)	–902,8	–806,7	90,7
NaH (к)	–56,4	–38,0	188,0
NaHCO ₃ (к)	–947,7	–851,9	102,0
NaI (к)	–287,9	–284,6	98,5
NaNO ₂ (к)	–359,0	–295,0	106,0
NaNO ₃ (к)	–466,7	–365,9	116,0
NaN ₃ (к)	21,3	99,9	70,5
NaOH (к)	–425,6	–380,7	64,4
NaOH (р)	–470	–419,2	48,1
NaO ₂ (к)	–	–217,6	115,9
Na ₂ B ₄ O ₇ (к)	–3276,6	–3081,6	189,5
Na ₂ CO ₃ (к)	–1131,0	–1047,5	136,4
Na ₂ CO ₂ · 10H ₂ O (к)	–4083,5	–3424,3	564,7
Na ₂ CrO ₄ (к)	–1333,0	–1232,0	174,5
Na ₂ O (к)	–416,0	–377,1	75,3
Na ₂ O ₂ (к)	–540,4	–446,9	94,9
Na ₂ S (к)	–370,3	–354,8	77,4
Na ₂ SO ₃ (к)	–1090,0	–1002,0	146,0
Na ₂ SO ₄ (к)	–1384,6	–1266,8	149,5
Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O (к)	–4324,2	–3642,9	591,9
Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O (к)	–2602,4	–1043,0	–

Продовження додатка А

1	2	3	4
Na_2SiO_3 (к)	-1525,4	-1427,7	113,8
Na_3AlF_6 (к)	–	-3140,7	238,5
Na_3PO_4 (к)	-1935,5	-1819,0	224,7
Nb (г)	724,7	698,1	186,1
Nb (к)	0	0	36,6
NbCl_5 (к)	-797,5	-687,7	226,0
NbF_5 (к)	-1813,8	-1698,7	157,3
Nb_2O_5 (к)	-1898,0	-1764,1	137,2
Ne (г)	0	0	146,2
Ni (г)	423,7	378,3	182,1
Ni (к)	0	0	29,9
Ni^{2+} (р)	-53,2	-45,6	-126,1
NiBr_2 (к)	-214,0	-201,0	129,0
NiCl_2 (к)	-304,2	-258,0	98,1
$\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (к)	–	-1250,6	–
NiF_2 (к)	-661,1	-624,3	73,6
NiI_2 (к)	-96,2	-89,1	157,7
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (р)	–	-253,0	356,5
NiO (к)	-239,7	-211,6	38,0
$\text{Ni}(\text{OH})_2$ (к)	-543,5	-458,3	80,0
NiOOH (к)	-678,2	-541,8	81,6
NiS (к)	-79,0	-76,9	53,3
NiSO_4 (к)	-873,5	-763,8	103,9
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (к)	-2977,4	-2463,3	378,9
O (г)	246,8	231,8	160,9
O_2 (г)	0	0	205,0
O_3 (г)	142,3	162,7	238,8
OH^- (р)	-230,2	-157,4	-10,9
H_2O (г)	-241,8	-228,6	188,7
H_2O (р)	-285,8	-237,2	70,1
H_2O_2 (г)	-187,8	-120,4	100,5

Продовження додатка А

1	2	3	4
H ₂ O ₂ (р)	-191,4	-133,8	142,4
Os (г)	669,4	621,8	191,6
Os (к)	0	0	32,6
OsO ₂ (к)	-259,4	-209,2	—
OsO ₄ (к)	-394,0	-302,5	164,0
P (г)	314,6	278,3	163,1
P (к, бел.)	0	0	41,1
P (к, черн.)	-38,9	-33,5	22,7
P (к, красн.)	-17,6	-11,9	22,8
P ₄ (г)	58,9	24,5	279,9
PBr ₃ (г)	-132,0	-155,7	348,0
PBr ₃ (ж)	-184,0	-175,7	240,2
PCl ₃ (г)	-287,0	-260,5	311,7
PCl ₅ (г)	-366,0	-305,4	364,5
PF ₃ (г)	-956,5	-935,7	272,6
PF ₅ (г)	-1593,0	-1517,2	296,0
PH ₃ (г)	5,4	13,4	210,1
POCl ₃ (ж)	-597,1	-521,3	222,5
POF ₃ (г)	-1197,3	-1149,0	284,9
P ₄ O ₆ (к)	-1640,0	—	—
P ₄ O ₁₀ (к)	-2984,0	-2697,8	228,8
HPO ₃ (к)	-976,9	—	—
HPO ₄ ²⁻ (р)	-1298,7	-1094,1	-36,8
H ₂ PO ₄ ⁻ (р)	-1302,5	-1135,1	90,4
H ₂ P ₂ O ₇ ²⁻ (р)	-2278,6	-2015,0	175,7
H ₃ PO ₃ (р)	-964,8	-856,8	167,3
H ₃ PO ₄ (р)	-1288,3	-1142,6	-158,1
H ₃ PO ₄ (к)	-1279	-1119,1	110,5
Pb (г)	195,6	162,2	175,3
Pb (к)	0	0	64,8

Продовження додатка А

1	2	3	4
PbCO ₃ (к)	–699,6	–625,9	131,0
PbCl ₂ (к)	–359,8	–314,1	134,3
PbCrO ₄ (к)	–910,9	–819,6	152,7
PbI ₂ (к)	–175,2	–173,6	175,4
Pb(NO ₃) ₂ (к)	–451,7	–256,9	217,9
PbO (к)	–219,3	–189,1	66,2
PbO ₂ (к)	–276,6	–218,3	74,9
Pb ₃ O ₄ (к)	–723,4	–606,2	211,3
Pb(OH) ₂ (к)	–512,5	–451,2	–
PbS (к)	–100,4	–98,8	91,2
PbSO ₄ (к)	–920,6	–813,8	148,7
Pd (г)	393,3	354,8	166,9
Pd (к)	0	0	37,7
[PbCl ₆] ^{2–} (р)	–621,7	–440,9	231,0
PbO (к)	–115,5	–85,3	38,9
Pt (г)	564,0	519,1	192,3
Pt (к)	0	0	41,5
PtBr ₄ (к)	–159,0	–105,0	163,5
PtCl ₄ (к)	–229,3	–163,8	267,9
[PbCl ₄] ^{2–} (р)	–501,1	–363,0	155,0
[PbCl ₆] ^{2–} (р)	–669,9	–485,0	223,6
PbI ₄ (к)	–59,4	–97,9	281,0
PbO ₂ (к)	–134,0	–84,0	69,1
Rb (г)	81,9	54,0	169,9
Rb (к)	0	0	76,2
RbBr (к)	–389,2	–378,1	112,3
Rb ₂ CO ₃ (к)	–1128,0	–1046,0	–
RbCl (к)	–430,6	–405,8	91,6
RbF (к)	–549,3	–523,4	75,3
RbH (к)	–54,3	–33,9	–
RbI (к)	–328,4	–325,5	118,0

Продовження додатка А

1	2	3	4
RbNO ₃ (κ)	–489,7	–390,4	140,6
RbOH (κ)	–413,8	–364,0	79,5
Rb ₂ O (κ)	–330,1	–292,9	108,8
Re (γ)	776,8	731,6	187,8
Re (κ)	0	0	36,5
ReBr ₃ (κ)	–164,4	–140,6	184,1
ReCl ₃ (κ)	–263,6	–200,0	159,0
ReCl ₅ (κ)	–361,0	–252,6	230,0
ReF ₆ (ж)	–1382,1	–1270,5	270,6
ReO ₂ (κ)	–423,8	–373,2	72,8
ReO ₃ (κ)	–592,9	–514,4	82,8
Re ₂ O ₇ (κ)	–1272,0	–1098,0	207,2
ReO ₄ [–] (p)	–791,6	–699,2	202,1
HReO ₄ (κ)	–761,5	–656,9	152,3
ReS ₂ (κ)	–138,9	–173,6	96,2
Re ₂ S ₇ (κ)	–451,4	–422,6	–
Rh (γ)	556,9	510,9	–
Rh (κ)	0	0	31,5
[RhCl ₆] ^{3–} (p)	–	–662,3	209,2
Ru (γ)	602,5	555,6	186,4
Ru (κ)	0	0	28,5
RuO ₂ (κ)	–236,4	–184,1	60,7
RuO ₄ (κ)	–239,3	–150,6	141,0
S (γ)	273,0	232,4	167,7
S (κ, монокл.)	0,4	0,2	32,6
S (κ, ромб.)	0	0	31,9
S ^{2–} (p)	35,8	92,5	–26,8
S ₂ (γ)	127,6	78,6	228,2
S ₈ (γ)	102,0	45,6	444,2
S ₂ Cl ₂ (p)	–58,2	–	–

Продовження додатка А

1	2	3	4
SO ₂ (г)	-296,9	-300,2	248,1
SO ₂ (к)	-331,1	—	—
SO ₂ Cl ₂ (р)	-391,2	-305,0	216,3
SO ₃ (г)	-396,1	-370,0	256,4
SO ₃ (р)	-439,0	-368,0	122,1
SO ₃ (к)	-454,5	-369,0	52,3
SO ₃ ²⁻ (р)	-635,5	-485,2	-29,3
SO ₄ ²⁻ (р)	-910,9	-744,9	20,1
H ₂ S (г)	-21,0	-33,8	205,7
H ₂ S (р)	-39,8	-27,9	121,3
H ₂ SO ₄ (р)	-814,2	-690,3	156,9
Sb (г)	268,6	228,5	180,0
Sb (к)	0	0	45,7
SbCl ₃ (к)	-381,2	-322,5	183,0
Sb ₂ O ₅ (к)	-1007,5	-864,7	125,1
Sc (г)	343,1	302,2	174,7
Sc (к)	0	0	34,3
Sc ₂ O ₃ (к)	-1908,6	-1917,5	77,0
Se(к)	0	0	34,3
Se (г)	5,4	2,7	51,5
SeF ₆ (г)	—	-928,9	313,8
SeO ₂ (г)	-125,8	-133,2	264,8
SeO ₂ (к)	-225,7	-171,6	66,7
H ₂ Se (г)	33,0	19,7	218,8
Si (г)	468,61	407,6	167,9
Si (к)	0	0	18,8
SiC (к)	-66,8	-60,4	16,6
SiCl ₄ (ж)	-687,8	-598,3	239,7
SiF ₄ (г)	-1614,9	-1572,5	282,6
[SiF ₆] ²⁻ (р)	-2399	-2210,9	126,9

Продовження додатка А

1	2	3	4
SiH ₄ (г)	34,7	57,2	204,6
Si ₂ H ₆ (г)	79,9	126,1	274,5
SiO ₂ (к, кварц)	–908,3	–854,2	42,7
SiS ₂ (ж)	–156,1	–158,6	90,5
H ₂ SiO ₃ (аморф.)	–1189,1	–1019,1	–
H ₄ SiO ₄ (аморф.)	–1480,0	–	–
Sn (г)	302,1	267,3	168,4
Sn (к, біле)	0	0	51,6
Sn (к, сіре)	–2,1	–0,1	44,2
Sn ²⁺ (р)	–10,5	–27,3	–22,7
Sn ⁴⁺ (р)	–2,4	–2,4	–226,1
SnCl ₄ (р)	–528,9	–457,7	299,6
SnH ₄ (г)	162,3	187,8	228,7
SnO (к)	–286,0	–256,9	56,5
SnO ₂ (к)	–580,8	–519,9	52,3
Sn(OH) ₂ (к)	–506,3	–491,6	87,7
Sn(OH) ₄ (к)	–	–946,0	155,0
SnS (к)	–110,2	–108,3	77,0
SnS ₂ (к)	–82,5	–74,1	87,5
SnSO ₄ (к)	–887,0	–	–
Sn(SO ₄) ₂ (к)	–1650,0	–1451,0	155,2
Sr (г)	164,0	130,9	135,1
Sr (к)	0	0	53,1
Sr ²⁺ (р)	–545,5	–557,3	–26,3
SrCO ₃ (к)	–1218,4	–1137,6	97,1
SrCl ₂ (к)	–828,4	–781,2	117,0
SrF ₂ (к)	–1209,2	–1160,6	81,6
SrI ₂ (к)	–566,9	–559,8	159,0
Sr(NO ₃) ₂ (к)	–975,9	–778,2	195,5
SrO (к)	–590,4	–559,8	54,4
Sr(OH) ₂ (к)	–959,4	–870,3	86,6

Продовження додатка А

1	2	3	4
SrS (κ)	−452,3	−447,7	68,2
SrSO ₄ (κ)	−1451,0	−1334,3	119,7
Ta (Γ)	782,0	739,2	185,1
Ta (κ)	0	0	41,5
TaCl ₅ (κ)	−857,9	−750,5	238,0
TaF ₅ (κ)	−1903,6	−1790,8	170,0
Ta ₂ O ₅ (κ)	−2045,1	−1910,0	143,0
Tc (Γ)	648,5	604,6	181,0
Tc (κ)	0	0	33,5
Tc ₂ O ₇ (κ)	−1114,6	−937,8	191,9
TcO ₄ [−] (p)	−723,8	−630,2	313,8
HTcO ₄ (κ)	−700,5	−591,1	139,3
Te (Γ)	191,7	152,0	182,4
Te (κ)	0	0	49,6
TeF ₆ (κ)	−1323,0	−1226,4	337,3
TeO ₂ (Γ)	−51,9	−57,3	271,9
TeO ₂ (κ)	−322,6	−270,3	79,8
Ti (Γ)	471,1	426,5	180,2
Ti (κ)	0	0	30,6
TiBr ₄ (κ)	−619,2	−592,0	243,5
TiC (κ)	−209,0	−205,7	24,7
TiCl ₂ (κ)	−516,7	−472,7	105,9
TiCl ₃ (κ)	−719,6	−654,0	130,1
TiCl ₄ (Γ)	−763,2	−726,1	352,2
TiCl ₄ (p)	−804,2	−737,4	252,4
TiF ₄ (аморф.)	−1649,3	−1559,2	134,0
TiH ₂ (κ)	−144,4	−105,1	29,7
TiI ₄ (Γ)	−287,0	−337,7	433,0
TiI ₄ (κ)	−386,6	−381,6	246,0
TiN (κ)	−336,8	−308,1	30,4

Продовження додатка А

1	2	3	4
TiO (к)	-526,3	-496,9	34,8
TiO ₂ (к, рутил)	-943,9	-888,6	50,3
Ti ₂ O ₃ (к)	-1518,0	-1431,0	77,3
H ₂ TiO ₃ (к)	–	-1058,6	–
Ti(OH) ₃ (к)	-1188,3	–	–
Tl (к)	0	0	64,2
TlBr (к)	-172,7	-167,4	122,6
TlCl (к)	-204,1	-185,0	111,5
TlCl ₃ (к)	-311,3	-290,8	–
TlF (к)	-327,0	-306,2	95,7
Tl ₂ O (к)	-167,4	-153,1	161,1
Tl ₂ O ₃ (к)	-390,4	-321,4	148,1
TlOH (к)	-233,5	-190,6	255,2
Tl(OH) ₃ (к)	-516,6	–	102,1
V (Г)	515,3	469,5	182,2
V (к)	0	0	28,9
V ²⁺ (р)	-221,9	-218,1	-114,3
V ³⁺ (р)	-257,9	-242,8	-271,5
VCl ₂ (к)	-452,2	-406,1	97,1
VCl ₃ (к)	-582,4	-516,5	131,0
VCl ₄ (ж)	-569,8	-505,6	259,0
VF ₂ (к)	-837,4	-791,3	77,5
VF ₅ (ж)	-1480,9	-1378,4	191,9
VN (к)	-217,2	-191,2	37,3
VO (к)	-431,8	-402,6	33,6
VO ²⁺ (р)	–	-456,1	-108,8
VO ₂ (к)	-720,0	-665,0	51,6
V ₂ O ₃ (к)	-1219,1	-1139,4	98,3
V ₂ O ₅ (к)	-1552,0	-1421,2	131,0
W (Г)	844,3	802,3	173,9
W (к)	0	0	32,7

Продовження додатка А

1	2	3	4
WC (κ)	−41,0	−39,5	35,0
W(CO) ₆ (κ)	−877,0	−825,9	418,4
WF ₆ (κ)	−1721,5	−1635,9	353,5
WO ₂ (κ)	−589,6	−533,9	50,6
WO ₃ (κ)	−842,7	−763,9	75,9
WO ₂ Cl ₂ (κ)	−835,5	−753,8	186,6
WO ₄ ^{2−} (κ)	−1115,5	−920,5	62,8
H ₂ WO ₄ (κ)	−1132,0	−1036,4	117,2
Y (Γ)	426,8	384,9	—
Y (κ)	0	0	46,0
YCl ₃ (κ)	−982,4	−900,0	136,8
Y ₂ O ₃ (κ)	−1904,0	−1800,0	99,2
Y(OH) ₃ (κ)	−1412,5	−1290,0	96,3
Zn (Γ)	130,7	95,2	160,9
Zn (κ)	0	0	41,6
Zn ²⁺ (p)	−153,7	−147,3	−110,7
ZnBr ₂ (κ)	−329,7	−312,4	136,0
ZnCO ₃ (κ)	−810,7	−732,5	92,5
ZnCl ₂ (κ)	−415,1	−369,4	111,5
ZnF ₂ (κ)	−764,4	−713,5	73,7
ZnI ₂ (κ)	−208,2	−209,3	161,5
[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺ (p)	−67,7	−53,6	—
Zn(NO ₃) ₂ (κ)	−514,6	−298,8	193,7
Zn(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O (κ)	−1111,1	−795,9	258,2
Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O (κ)	−2306,8	−1174,9	258,2
ZnO (κ)	−350,6	−320,7	43,6
Zn(OH) ₂ (κ, ромб)	−645,4	−555,9	77,0
[Zn(OH) ₄] ^{2−} (p)	—	−905,4	—
ZnS (κ)	−205,4	−200,7	57,7
ZnSO ₄ · 6H ₂ O (κ)	−2780,8	−2325,6	363,8

Закінчення додатка А

1	2	3	4
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (к)	-3078,5	-2563,9	388,7
Zr (г)	608,4	566,0	181,2
Zr (к)	0	0	39,0
ZrC (к)	-206,7	-197,4	33,3
ZrCl_4 (к)	-979,8	-889,3	181,4
ZrF_4 (к)	-1911,3	-1809,9	104,6
ZrO_2 (к)	-1100,6	-1042,8	50,4
ZrOCl_2 (к)	-986,6	-992,4	—
$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (к)	-3468,0	-2989,0	—

Додаток Б

СТАНДАРТНІ ЕЛЕКТРОДНІ ПОТЕНЦІАЛИ ДЕЯКИХ СИСТЕМ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Рівняння процесу	E^0 , В
1	2
Азот	
$3\text{N}_2 + 2e^- = 2\text{N}_3^-$	-3,4
$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2e^- = 2\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{OH}^-$	-3,04
$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^-$	-1,15
$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + e^- = \text{NO} + 2\text{OH}^-$	-0,46
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{NO} + 4\text{OH}^-$	0,14
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	-0,01
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e^- = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,78
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e^- = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,87
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,94
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,957
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e^- = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	0,99
Алюміній	
$\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,35
$\text{AlF}_6^{3-} + 3e^- = \text{Al} + 6\text{F}^-$	-2,07
$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1,663
Барій	
$\text{Ba}^{2+} + 2e^- = \text{Ba}$	-2,905
Берилій	
$\text{Be}^{2+} + 2e^- = \text{Be}$	-1,847
Бор	
$\text{BF}_4^- + 3e^- = \text{B} + 4\text{F}^-$	-1,04
$\text{BO}_3^{3-} + 6\text{H}^+ + 3e^- = \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,165

Продовження додатка Б

1	2
Бром	
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	0,76
$\text{Br}_2 + 2e^- = 2\text{Br}^-$	1,065
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,44
$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,52
$\text{BrO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,88
Ванадій	
$\text{V}^{2+} + 2e^- = \text{V}$	1,175
$\text{V}^{3+} + 3e^- = \text{V}$	-0,255
$\text{VO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 5e^- = \text{V} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,25
Вісмут	
$\text{Bi}(\text{OH})_3 + 3e^- = \text{Bi} + 3\text{OH}^-$	-0,46
$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e^- = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	0,320
$\text{NaBiO}_3 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{BiO}^+ + \text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	1,8
Водень	
$\text{H}_2 + 2e^- = 2\text{H}^-$	-2,251
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,828
$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0,000
Вольфрам	
$\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{W} + 8\text{OH}^-$	-1,05
$\text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e^- = \text{W} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,049
Галій	
$\text{Ga}^{3+} + 3e^- = \text{Ga}$	-0,53
Гафній	
$\text{Hf}^{4+} + 4e^- = \text{Hf}$	-1,70

Продовження додатка Б

1	2
Германій	
$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Ge}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,363
$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Ge} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,13
$\text{Ge}^{2+} + 2e^- = \text{Ge}$	0,000
Залізо	
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + e^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,53
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,440
$\text{Fe}^{3+} + 3e^- = \text{Fe}$	-0,037
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0,356
$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e^- = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,700
Золото	
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + e^- = \text{Au} + 2\text{CN}^-$	0,61
$\text{Au}^{3+} + 2e^- = \text{Au}^+$	1,401
$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	1,498
$\text{Au}^+ + e^- = \text{Au}$	1,692
Йод	
$2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e^- = \text{I}_2 + 12\text{OH}^-$	0,21
$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	0,25
$2\text{IO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{I}_2 + 4\text{OH}^-$	0,45
$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	0,49
$\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-$	0,536
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,19
$2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,45
$\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+ + 2e^- = \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,6
$\text{IO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,64

Продовження додатка Б

1	2
Іридій	
$\text{IrO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Ir} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,93
$\text{Ir}^{3+} + 3e^- = \text{Ir}$	1,15
Кадмій	
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} + 2e^- = \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	-1,09
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e^- = \text{Cd} + 4\text{NH}_3$	-0,61
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0,403
Калій	
$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2,924
Кальцій	
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2,866
Кисень	
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$	0,401
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{O}_2$	0,682
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,228
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,776
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
Кобальт	
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- = [\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$	-0,83
$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	-0,277
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + e^- = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	0,1
$\text{Co}(\text{OH})_3 + e^- = \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0,17
$\text{Co}^{3+} + 3e^- = \text{Co}$	0,33
$\text{Co}^{3+} + e^- = \text{Co}^{2+}$	1,808

Продовження додатка Б

1	2
Кремній	
$\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{Si} + 6\text{OH}^-$	-1,7
$\text{SiFe}_6^{2-} + 4e^- = \text{Si} + 6\text{F}^-$	-1,2
$\text{SiO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e^- = \text{Si} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,455
Літій	
$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3,045
Магній	
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2,363
Марганець	
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	1,179
$\text{MnO}_4^- + e^- = \text{MnO}_4^{2-}$	0,564
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,60
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,228
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,507
$\text{Mn}^{3+} + e^- = \text{Mn}^{2+}$	1,509
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,692
$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,257
Мідь	
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- + e^- = \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0,43
$\text{CuI} + e^- = \text{Cu} + \text{I}^-$	0,185
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2e^- = \text{Cu} + 4\text{NH}_3$	-0,07
$\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$	0,153
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	0,337
$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$	0,52
$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + e^- = \text{CuCl}$	0,53
$\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + e^- = \text{CuBr}$	0,64
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e^- = \text{CuI}$	0,84
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{CN}^- + e^- = \text{Cu}(\text{CN})_2^-$	1,12

Продовження додатка Б

1	2
Молібден	
$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{Mo} + 8\text{OH}^-$	-1,05
$\text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e^- = \text{Mo} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,154
Миш'як	
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,56
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,71
Натрій	
$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2,714
Никель	
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0,250
$\text{Ni}(\text{OH})_3 + e^- = \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0,49
Ніобій	
$\text{Nb}^{3+} + 3e^- = \text{Nb}$	-1,1
$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10e^- = 2\text{Nb} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0,65
Олово	
$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-} + 2e^- = \text{HSnO}_2^- + 3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,90
$\text{SnF}_6^{2-} + 4e^- = \text{Sn} + 6\text{F}^-$	0,25
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0,136
$\text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,118
$\text{Sn}^{4+} + 4e^- = \text{Sn}$	0,01
$\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$	0,151
Осмій	
$\text{OsO}_4 + 8\text{H}^+ + 8e^- = \text{Os} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,85

Продовження додатка Б

1	2
Паладій	
$[\text{PdI}_6]^{2-} + 2e^- = [\text{PdI}_4]^{2-} + 2\text{I}^-$	0,623
$\text{Pd}^{2+} + 2e^- = \text{Pd}$	0,987
$[\text{PdCl}_6]^{2-} + 2e^- = [\text{PdCl}_4]^{2-} + 2\text{Cl}^-$	1,288
Платина	
$\text{Pt}^{2+} + 2e^- = \text{Pt}$	1,188
Реній	
$\text{ReO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{ReO}_2 + 4\text{OH}^-$	-0,595
$\text{ReO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 7e^- = \text{Re} + 8\text{OH}^-$	-0,584
$\text{ReO}^{3+} + 3e^- = \text{Re}$	0,3
$\text{ReO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7e^- = \text{Re} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,37
Родій	
$\text{Rh}^{3+} + 3e^- = \text{Rh}$	0,8
Ртуть	
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} + 2e^- = \text{Hg} + 4\text{CN}^-$	-0,37
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}$	0,788
$\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}$	0,850
$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}_2^{2+}$	0,920
Рубідій	
$\text{Rb}^+ + e^- = \text{Rb}$	-2,925
Рутеній	
$\text{Ru}^{2+} + 2e^- = \text{Ru}$	0,45
$\text{RuO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Ru} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,79

Продовження додатка Б

1	2
Свинець	
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0,126
$\text{PbO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{PbO} + 4\text{OH}^-$	0,2
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,449
$\text{Pb}^{4+} + 2e^- = \text{Pb}^{2+}$	1,694
Селен	
$\text{Se} + 2e^- = \text{Se}^{2-}$	-0,92
$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{Se}$	-0,40
$\text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{Se} + 6\text{OH}^-$	0,366
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,741
$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,15
Сірка	
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{S} + 8\text{OH}^-$	-0,75
$\text{S} + 2e^- = \text{S}^{2-}$	-0,48
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8e^- = \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,149
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{S}$	0,17
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	0,22
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e^- = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,357
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	2,010
Срібло	
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + e^- = \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	-0,29
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + e^- = \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	0,373
$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	0,799
Стронцій	
$\text{Sr}^{2+} + 2e^- = \text{Sr}$	-2,888

Продовження додатка Б

1	2
Сурьма	
$\text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Sb} + 4\text{OH}^-$	0,675
$\text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e^- = \text{Sb} + \text{H}_2\text{O}$	0,212
$\text{SbO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{Sb} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,446
$\text{Sb}_2\text{O}_5 + 6\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{SbO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,58
Талій	
$\text{Tl}^+ + e^- = \text{Tl}$	0,336
$\text{Tl}^{3+} + 2e^- = \text{Tl}^+$	1,252
Тантал	
$\text{Ta}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10e^- = 2\text{Ta} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0,750
Телур	
$\text{Te} + 2e^- = \text{Te}^{2-}$	-1,14
$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{Te}$	-0,72
$\text{TeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{Te} + 6\text{OH}^-$	0,57
$\text{TeO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{TeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	0,892
$\text{H}_6\text{TeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{TeO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,02
Технецій	
$\text{Tc}^{2+} + 2e^- = \text{Tc}$	0,4
$\text{TcO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7e^- = \text{Tc} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,47
$\text{TcO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Tc}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,5
Титан	
$\text{Ti}^{2+} + 2e^- = \text{Ti}$	-1,630
$\text{Ti}^{3+} + 3e^- = \text{Ti}$	-1,23
$[\text{TiF}_6]^{2-} + 4e^- = \text{Ti} + 6\text{F}^-$	1,19

Продовження додатка Б

1	2
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 4e^- = \text{Ti} + \text{H}_2\text{O}$	-0,88
$\text{Ti}^{3+} + e^- = \text{Ti}^{2+}$	-0,368
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} + e^- = [\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	0,1
Вуглець	
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,12
$\text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e^- = \text{C} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,475
Фосфор	
$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{HPO}_3^{2-} + 3\text{OH}^-$	-1,12
$\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$	-0,89
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{H}_3\text{PO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,39
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}^+ + 5e^- = \text{P} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,383
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,276
Фтор	
$\text{OF}_2 + 2\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$	2,1
$\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$	2,87
Хлор	
$2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Cl}_2 + 4\text{OH}^-$	0,40
$\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8e^- = \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	0,56
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	0,63
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,88
$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,189
$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	1,359
$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e^- = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,38
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,451
Хром	
$\text{Cr}^{2+} + 2e^- = \text{Cr}$	-0,913

Закінчення додатка Б

1	2
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	-0,744
$\text{Cr}^{3+} + e^- = \text{Cr}^{2+}$	0,407
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	0,13
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	0,945
$\text{CrO}_2^- + 4\text{H}^+ + e^- = \text{Cr}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,188
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,333
$\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e^- = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,477
Цезій	
$\text{Cs}^+ + e^- = \text{Cs}$	-2,923
Цинк	
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} + 2e^- = \text{Zn} + 4\text{CN}^-$	-1,26
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,763
$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,216
Цирконій	
$\text{ZrO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 4e^- = \text{Zr} + \text{H}_2\text{O}$	-1,570
$\text{Zr}^{4+} + 4e^- = \text{Zr}$	-1,539
$\text{ZrO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Zr} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,43
Лантаноїди	
$\text{La}^{3+} + 3e^- = \text{La}$	-2,522
$\text{Ce}^{3+} + 3e^- = \text{Ce}$	-2,48
$\text{Ce}^{4+} + e^- = \text{Ce}^{3+}$	1,61
$\text{Pr}^{3+} + 3e^- = \text{Pr}$	-2,468
$\text{Pm}^{3+} + 3e^- = \text{Pm}$	-2,423
$\text{Sm}^{2+} + 2e^- = \text{Sm}$	-3,121
$\text{Eu}^{2+} + 2e^- = \text{Eu}$	-3,395

Додаток В

ЗАГАЛЬНІ КОНСТАНТИ СТІЙКОСТІ КОМПЛЕКСНИХ ІОНІВ

Комплексний іон	$K_{\text{ст}}$	$\lg K_{\text{ст}}$
1	2	3
Амоніачні		
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$1,74 \cdot 10^7$	7,24
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$3,63 \cdot 10^6$	6,56
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$2,45 \cdot 10^4$	4,39
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{3+}$	$1,99 \cdot 10^{35}$	35,3
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$	$7,25 \cdot 10^{10}$	10,86
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$1,07 \cdot 10^{12}$	12,03
$\text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$1,99 \cdot 10^{19}$	19,3
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$1,02 \cdot 10^8$	8,01
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$5,01 \cdot 10^8$	8,7
Бромидні		
AgBr_2^-	$2,19 \cdot 10^7$	7,34
AuBr_2^-	$2,88 \cdot 10^{12}$	12,46
BiBr_4^-	$6,92 \cdot 10^7$	7,84
CdBr_4^{2-}	$5,01 \cdot 10^3$	3,7
HgBr_4^{2-}	$1,00 \cdot 10^{21}$	21,00
ZnBr_4^{2-}	$3,16 \cdot 10^{-3}$	-2,5
Гідроксидні		
$\text{Ag}(\text{OH})_2^-$	$1,00 \cdot 10^4$	4,0
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	$1,00 \cdot 10^{35}$	33,0
$\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$	$2,63 \cdot 10^8$	8,42
$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$	$7,94 \cdot 10^{29}$	29,9
$\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$	$3,63 \cdot 10^{14}$	14,56
$\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$	$3,63 \cdot 10^8$	8,56
$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	$5,02 \cdot 10^{17}$	17,70
Йодидні		
AgI_2^-	$5,5 \cdot 10^{11}$	11,74
BiI_4^-	$8,91 \cdot 10^{14}$	14,95

Продовження додатку В

1	2	3
CdI_4^{2-}	$2,24 \cdot 10^5$	5,35
HgI_4^{2-}	$6,76 \cdot 10^{29}$	29,83
PbI_4^{2-}	$8,32 \cdot 10^3$	3,92
ZnI_4^{2-}	$3,1 \cdot 10^{-1}$	-0,51
Нітритні		
$\text{Ag}(\text{NO}_2)_2^-$	$6,76 \cdot 10^2$	2,83
Роданідні		
$\text{Ag}(\text{CNS})_2^-$	$1,7 \cdot 10^8$	8,23
$\text{Co}(\text{CNS})_4^{2-}$	$5,12 \cdot 10^{-1}$	-0,309
$\text{Fe}(\text{CNS})_6^{3-}$	$1,70 \cdot 10^3$	3,23
$\text{Fe}(\text{CNS})_4^-$	$3,39 \cdot 10^4$	4,53
$\text{Hg}(\text{CNS})_4^{2-}$	$1,7 \cdot 10^{21}$	21,23
Тіосульфатні		
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	$2,88 \cdot 10^{13}$	13,46
$\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	$1,86 \cdot 10^{12}$	12,27
Фторидні		
AlF_6^{3-}	$4,68 \cdot 10^{20}$	20,67
FeF_6^{3-}	$1,26 \cdot 10^{16}$	16,10
Хлоридні		
AgCl_2^-	$1,1 \cdot 10^5$	5,04
AuCl_2^-	$2,63 \cdot 10^9$	9,42
AuCl_4^-	$2,0 \cdot 10^{21}$	21,30
BiCl_6^{3-}	$2,63 \cdot 10^6$	6,42
CdCl_4^{2-}	$5,01 \cdot 10$	1,7
CuCl_2^-	$2,24 \cdot 10^5$	5,35
HgCl_4^{2-}	$1,66 \cdot 10^{15}$	15,22
SnCl_4^{2-}	30,2	1,48
SnCl_6^{2-}	$6,61 \cdot 10^6$	6,82
ZnCl_4^{2-}	10^{-1}	-1,0
Ціанідні		
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$7,08 \cdot 10^{19}$	19,85
$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	$2,0 \cdot 10^{38}$	38,3

Закінчення додатку В

1	2	3
$\text{Au}(\text{CN})_4^-$	10^{56}	56
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	$1,29 \cdot 10^{17}$	17,11
$\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$	$1,23 \cdot 10^{19}$	19,09
$\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$	$1 \cdot 10^{64}$	64
$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$	$1,00 \cdot 10^{24}$	24
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$7,94 \cdot 10^{36}$	36,9
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$7,94 \cdot 10^{43}$	43,9
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	$9,33 \cdot 10^{38}$	38,97
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	$1,0 \cdot 1 \cdot 10^{31}$	31,0
Етилендіамінові		
$\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$	$4,9 \cdot 10^{48}$	48,69
$\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$	$1,35 \cdot 10^{20}$	20,13
$\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$	$1,29 \cdot 10^{19}$	19,11

Додаток Г

КОНСТАНТИ ЙОНІЗАЦІЇ КИСЛОТ (значення K_a наведені для $T = 298 \text{ K}$)

Назва	Формула	K_a	$pK = -\lg K_a$
Азотиста	HNO_2	$6,9 \cdot 10^{-4}$	3,16
Азотна	HNO_3	$4,36 \cdot 10$	-1,64
Борна	H_3BO_3	$7,1 \cdot 10^{-10}$	9,15
Бромна	HBrO_4	$1 \cdot 10^8$	~ -8
Бромновата	HBrO_3	$2,0 \cdot 10^{-1}$	0,70
Бромноватиста	HBrO	$2,2 \cdot 10^{-9}$	8,66
Бромоводнева	HBr	$1 \cdot 10^9$	-9,0
Вода	H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,76
Германієва	H_4GeO_4		
K_1		$7,9 \cdot 10^{-10}$	9,10
K_2		$2,0 \cdot 10^{-13}$	12,7
Йодна	H_5IO_6		
K_1		$2,45 \cdot 10^{-2}$	1,61
K_2		$4,3 \cdot 10^{-9}$	8,33
K_3		$1,0 \cdot 10^{-15}$	15,0
Йодновата	HIO_3	$1,7 \cdot 10^{-1}$	0,77
Йодноватиста	HIO	$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,64
Йодоводнева	HI	$1 \cdot 10^{11}$	-11,0
Кремнева	H_2SiO_3		
K_1		$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,9
K_2		$1,6 \cdot 10^{-12}$	11,8
K_3		$2,0 \cdot 10^{-14}$	13,7
Марганцева	HMnO_4	$1 \cdot 10^8$	-8
Марганцевиста	H_2MnO_4		
K_1		$1 \cdot 10^{-1}$	1
K_2		$7,1 \cdot 10^{-11}$	10,15
Миш'якова	H_3AsO_4		
K_1		$5,6 \cdot 10^{-3}$	2,25
K_2		$1,7 \cdot 10^{-7}$	6,77

Продовження додатка Г

Назва	Формула	K_a	$pK = -\lg K_a$
K_3		$2,95 \cdot 10^{-12}$	11,53
Миш'яковиста	H_3AsO_3	$5,9 \cdot 10^{-10}$	9,23
Надпероксид водню	HO_2	$6,3 \cdot 10^{-3}$	2,2
Пероксид водню	H_2O_2	$2,0 \cdot 10^{-12}$	11,70
Роданистоводнева	$HNCS$	10	-1
Селениста	H_2SeO_3		
K_1		$1,8 \cdot 10^{-3}$	2,75
K_2		$3,2 \cdot 10^{-9}$	8,50
Селенистоводнева	H_2Se		
K_1		$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89
K_2		$1,0 \cdot 10^{-11}$	11,0
Селенова	H_2SeO_4		
K_1		$1 \cdot 10^3$	-3
K_2		$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
Сірчана	H_2SO_4		
K_1		$1 \cdot 10^3$	-3
K_2		$1,15 \cdot 10^{-2}$	1,94
Сірчиста	H_2SO_3		
K_1		$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,85
K_2		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
Сірководнева	H_2S		
K_1		$1,0 \cdot 10^{-7}$	6,99
K_2		$2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60
Телуриста	H_2TeO_3		
K_1		$2,7 \cdot 10^{-3}$	2,57
K_2		$1,8 \cdot 10^{-8}$	7,74
Телуроводнева	H_2Te		
K_1		$2,3 \cdot 10^{-3}$	2,64
K_2		$6,9 \cdot 10^{-13}$	12,16
Телурова	H_6TeO_6		
K_1		$2,45 \cdot 10^{-8}$	7,61
K_2		$1,1 \cdot 10^{-11}$	10,95

Закінчення додатка Г

Назва	Формула	K_a	$pK = -\lg K_a$
Тіосірчана	$\text{H}_2\text{SO}_3\text{S}$		
K_1		$2,5 \cdot 10^{-1}$	0,60
K_2		$1,9 \cdot 10^{-2}$	1,72
Вуглецева	H_2CO_3		
K_1		$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
K_2		$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Оцтова	CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Фосфориста	H_3PO_3		
K_1		$3,1 \cdot 10^{-2}$	1,51
K_2		$1,6 \cdot 10^{-7}$	6,79
Фосфорна, орто	H_3PO_4		
K_1		$7,1 \cdot 10^{-3}$	2,15
K_2		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
K_3		$5,0 \cdot 10^{-13}$	12,0
Фосфорна, піро	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$		
K_1		$1,2 \cdot 10^{-1}$	0,91
K_2		$7,9 \cdot 10^{-3}$	2,10
Фосфорнуватиста	HPO_2H_2	$5,9 \cdot 10^{-2}$	1,23
Фторводнева	HF	$6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
Фторфосфорна	$\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$		
K_1		$2,8 \cdot 10^{-1}$	0,55
K_2		$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,80
Хлориста	HClO_2	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,97
Хлорна	HClO_4	$1 \cdot 10^8$	-8
Хлорнувата	HClO_3	$1 \cdot 10^3$	-3
Хлорнуватиста	HClO	$2,95 \cdot 10^{-8}$	7,53
Хромовна	H_2CrO_4		
K_1		$1,6 \cdot 10^{-1}$	0,80
K_2		$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,50
Ціанистоводнева	HCN	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30

Додаток Д

КОНСТАНТИ ЙОНІЗАЦІЇ ОСНОВ

(значення K_b наведені для $T = 298\text{K}$)

Назва	Формула	K_b	$pK_b = -\lg K_b$
Алюмінію гідроксид K_3	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$1,38 \cdot 10^{-9}$	8,86
Амоніаку розчин	$\text{H}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,755
Барія гідроксид K_2	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
Вода	H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,76
Гідразину розчин	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$9,3 \cdot 10^{-7}$	6,03
Гідроксиламіну розчин	$\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$8,9 \cdot 10^{-9}$	8,05
Кальцію гідроксид K_2	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	1,40
Літію гідроксид	LiOH	$6,8 \cdot 10^{-1}$	0,17
Магнію гідроксид K_2	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,60
Марганцю(II) гідроксид K_2	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,30
Міді(II) гідроксид K_2	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	6,47
Натрію гідроксид	NaOH	5,9	0,77
Свинцю(II) гідроксид K_1	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$9,55 \cdot 10^{-4}$	3,02
K_2		$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,52
Срібла гідроксид	AgOH	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
Стронцію гідроксид K_2	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	$1,50 \cdot 10^{-1}$	0,82
Феруму(II) гідроксид K_2	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3,89
Феруму(III) гідроксид K_2	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$1,82 \cdot 10^{-11}$	10,74
K_3		$1,35 \cdot 10^{-12}$	11,87
Хрому(III) гідроксид K_3	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$1,02 \cdot 10^{-10}$	9,99
Цинку гідроксид K_2	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$4 \cdot 10^{-5}$	4,4

Додаток Е

ГУСТИНА РОЗЧИНІВ ДЕЯКИХ КИСЛОТ, ЛУГІВ І АМОНІАКУ ПРИ 15 °С, г/см³

Массова частка, %	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	KOH	NaOH	NH ₃
2	1,013	1,011	1,009	1,016	1,023	0,992
4	1,027	1,022	1,019	1,033	1,046	0,983
6	1,040	1,033	1,029	1,048	1,069	0,973
8	1,055	1,044	1,039	1,065	1,092	0,967
10	1,069	1,056	1,046	1,082	1,115	0,960
12	1,083	1,068	1,059	1,100	1,137	0,953
14	1,098	1,080	1,069	1,118	1,159	0,946
16	1,112	1,093	1,079	1,137	1,181	0,939
18	1,127	1,106	1,083	1,156	1,213	0,932
20	1,143	1,119	1,100	1,176	1,225	0,926
22	1,158	1,132	1,110	1,196	1,247	0,919
24	1,174	1,145	1,121	1,217	1,268	0,913
26	1,190	1,158	1,132	1,240	1,289	0,908
28	1,205	1,171	1,142	1,263	1,310	0,903
30	1,224	1,184	1,152	1,286	1,332	0,898
32	1,238	1,198	1,163	1,310	1,352	0,893
34	1,255	1,211	1,173	1,334	1,374	0,889
36	1,273	1,225	1,183	1,358	1,395	0,884
38	1,290	1,238	1,194	1,384	1,416	—
40	1,307	1,251	—	1,411	1,437	—
42	1,324	1,264	—	1,437	1,458	—
44	1,342	1,277	—	1,460	1,478	—
46	1,361	1,290	—	1,485	1,499	—
48	1,380	1,303	—	1,511	1,519	—
50	1,399	1,316	—	1,538	1,540	—
52	1,419	1,328	—	1,564	1,560	—

Продовження додатка Е

Массова частка, %	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	KOH	NaOH	NH ₃
54	1,439	1,340	—	1,590	1,580	—
56	1,460	1,351	—	1,616	1,601	—
58	1,482	1,362	—	—	1,622	—
60	1,503	1,373	—	—	1,643	—
62	1,525	1,384	—	—	—	—
64	1,547	1,394	—	—	—	—
66	1,571	1,403	—	—	—	—
68	1,594	1,412	—	—	—	—
70	1,617	1,421	—	—	—	—
72	1,640	1,429	—	—	—	—
74	1,664	1,437	—	—	—	—
76	1,687	1,445	—	—	—	—
78	1,710	1,453	—	—	—	—
80	1,732	1,460	—	—	—	—
82	1,755	1,467	—	—	—	—
84	1,776	1,474	—	—	—	—
88	1,808	1,486	—	—	—	—
90	1,819	1,491	—	—	—	—
92	1,830	1,496	—	—	—	—
94	1,837	1,500	—	—	—	—
98	1,841	1,510	—	—	—	—
100	1,838	1,522	—	—	—	—

Додаток Ж

РОЗЧИННІСТЬ ДЕЯКИХ СОЛЕЙ І ОСНОВ У ВОДІ

Аніони	Катіони													
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Zn ²⁺	Hg ²⁺	Al ³⁺	Sn ²⁺
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р
I ⁻	Р	Р	Р	Р	-	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
S ²⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Н	-	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	М	Н	Н	Р	-	Р	Р
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	Н	Н
SiO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	-	-	-	Н	Н	Н	Н	Н	-	Н	Н
CrO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Р	М	М	Н	Н	Н	-	-
PO ₄ ³⁻	Н	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
OH ⁻	Р	Р	Р	Р	Н	-	Н	М	М	Р	Н	-	Н	Н

*Р – розчинна речовина; М – малорозчинна; Н – практично нерозчинна; – означає, що речовина не існує або розкладається водою.

Додаток 3

ДОБУТОК РОЗЧИННОСТІ (ДР) МАЛОРОЗЧИННИХ РЕЧОВИН

Речовина	ДР	$p\text{ДР} = -\lg\text{ДР}$
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	12,28
AgCN	$1,4 \cdot 10^{-16}$	15,84
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	9,75
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,95
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$1 \cdot 10^{-10}$	10,0
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	16,08
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	19,98
Ag ₂ S	$2 \cdot 10^{-50}$	49,7
AuCl ₃	$3,2 \cdot 10^{-50}$	24,5
BaCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-10}$	9,40
BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	9,93
BaMnO ₄	$2,5 \cdot 10^{-10}$	9,60
Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6,0 \cdot 10^{-39}$	38,22
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,97
BiI ₃	$8,1 \cdot 10^{-19}$	18,09
Bi ₂ S ₃	$1 \cdot 10^{-97}$	97,0
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	8,32
CaCrO ₄	$7,1 \cdot 10^{-4}$	3,15
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	10,40
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$	28,70
CaSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$	4,6
CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$	27,8
CoS	$4,0 \cdot 10^{-21}$	20,40
CuCNS	$3,2 \cdot 10^{-20}$	19,49
CuCl	$1,2 \cdot 10^{-6}$	5,92
CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,96
(CuOH) ₂ CO ₃	$1,7 \cdot 10^{-34}$	33,76
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	45,20

Продовження додатку 3

Речовина	ДР	$p\text{ДР} = -\lg\text{ДР}$
Cu_2S	$2,5 \cdot 10^{-48}$	47,60
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$8 \cdot 10^{-16}$	15,1
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$6,3 \cdot 10^{-38}$	37,20
FeS	$5 \cdot 10^{-18}$	17,3
HgI_2	$1 \cdot 10^{-26}$	26,0
HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$	51,8
$\text{K}_3[\text{AlF}_6]$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	8,80
KClO_4	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,97
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	$4,3 \cdot 10^{-10}$	9,37
Li_2CO_3	$4,0 \cdot 10^{-3}$	2,40
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$6,0 \cdot 10^{-10}$	9,22
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	$1 \cdot 10^{-13}$	13
$(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$	$3 \cdot 10^{-5}$	4,5
$\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$	$4,1 \cdot 10^{-10}$	9,39
$\text{Ni}(\text{CN})_2$	$3 \cdot 10^{-23}$	22,5
NiS	$1 \cdot 10^{-24}$	24,0
PbCO_3	$7,5 \cdot 10^{-14}$	13,13
PbCl_2	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,79
PbCrO_4	$1,8 \cdot 10^{-14}$	13,75
PbI_2	$1,1 \cdot 10^{-9}$	8,98
PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$	26,60
PbSO_4	$1,6 \cdot 10^{-8}$	7,80
PtBr_4	$3,0 \cdot 10^{-41}$	40,5
PtCl_4	$8,0 \cdot 10^{-29}$	28,1
Sb_2S_3	$1,6 \cdot 10^{-93}$	92,8
TlCl	$1,7 \cdot 10^{-4}$	3,76
Tl_2S	$5,0 \cdot 10^{-21}$	20,30
Tl_2SO_4	$4 \cdot 10^{-3}$	2,4
$\text{Zn}(\text{CN})_2$	$2,6 \cdot 10^{-13}$	12,59
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$1,2 \cdot 10^{-17}$	16,92
ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$	23,80

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Жак О. В. Загальна хімія : навч. посіб. / О. В. Жак, Я. М. Каличак. – Л. : Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2010. – 368 с.
2. Коржуков Н. Г. Общая и неорганическая химия / Н. Г. Коржуков. – М. : МИСиС; ИНФРА-М, 2004. – 511 с.
3. Левітін Є. Я. Загальна та неорганічна хімія : підруч. для студ. вузів / Є. Я. Левітін, А. М. Бризицька, Р. Г. Ключова. – Вінниця : Нова Книга, 2003. – 486 с.
4. Гаршин А. П. Общая и неорганическая химия в схемах, рисунках, таблицах, химических реакциях / А. П. Гаршин. – С.Пб. : Питер, 2013. – 288 с.
5. Неділько С. А. Загальна й неорганічна хімія: задачі та вправи : навч. посіб. / С. А. Неділько, П. П. Попель. – Київ : Либідь, 2001. – 400 с.
6. Задачи и вопросы по общей и неорганической химии с ответами и решениями : учеб. пособ. / Ю. М. Коренев, А. Н. Григорьев, Н. Н. Желиговская и др. – М. : Мир, 2004. – 368 с.
7. Основи загальної хімії : навч. посіб. / Р. А. Яковлева, Л. С. Сухорукова, Т. І. Курова та ін. – Харків : Консум, 2005. – 152 с.

ДЛЯ ПОДАТОК

Навчальне видання

БУЛАВІН Віктор Іванович
ШКОЛЬНІКОВА Тетяна Василівна
ВЕДЬ Марина Віталіївна
ЯРОШОК Тамара Петрівна
КРАМАРЕНКО Андрій Вікторович
ВОЛОБУЄВ Максим Миколайович
СТЕПАНОВА Ірина Ігорівна
РИЩЕНКО Ігор Михайлович
РУСІНОВ Олександр Іванович
МЕЛЬНИК Тамара Василівна
АСЕСЬВА Ірина Володимирівна

ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ

Навчальний посібник

для студентів вищих навчальних закладів хіміко-технологічних та
нехімічних спеціальностей денної та заочної форми навчання

За загальною редакцією проф. Булавіна В. І.

Роботу до видання рекомендував Я. М. Пітак

Редактор Л. А. Копієвська

План 2016 р., поз. 100

Підписано до друку 2017 р. Формат 60×84 1/16. Папір офсетний
Riso-друк. Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк.
Наклад прим. Зам. № Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ «ХПІ». 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2
Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 3657 від 24.12.2009 р.

Друкарня НТУ «ХПІ». 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2